

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikan ko.

Biotekniiikka

2017

Karppinen Suvi Marjatta

BENSIINITUOTTEIDEN SEOSTEN OMINAISUUKSIEN ENNUSTAMINEN VALMIIDEN LASKENTAMALLIEN AVULLA



Karppinen Suvi Marjatta

BENSIINITUOTTEIDEN SEOSTEN OMINAISUUKSIEN ENNUSTAMINEN VALMIIDEN LASKENTAMALLIEN AVULLA

Opinnäytetyössä tarkasteltiin bensiinituotteiden sekä niistä valmistettujen binääriseoksien ominaisuuksia, kun seospitoisuus muuttuu. Mitattuja tuloksia verrattiin tunnettujen laskentamallien antamiin tuloksiin, sekä selvitettiin kaavojen yhteensopivuutta valmistetuille seoksille.

Kyseisistä bensiinituotteista sekä niistä valmistetuista seoksista määritettiin höyrynpaine, tiheys, tislauksen rikkipitoisuus, taitekerroin, aniliinipiste, RON- ja MON-oktaaniluvut, GC-komponentit sekä päästökauppa-analyysit hiili, vety, sekä lämpöarvo. Edellä mainituista analyyseistä päästökauppa-analyysit mitattiin Porvoon laboratoriossa, muut Naantalissa laboratoriossa.

Jokaisesta bensiinituotteesta ja siitä valmistetusta seoksesta mitattiin kaikki halutut ominaisuudet. Valmiiden laskentamallien avulla laskettiin kaikkien seosten tarkat ominaisuudet vain kahden valmiiksi analysoidun lähtökomponentin oikeita arvoja apuna käyttäen. Tulokset laskettiin tilavuus- ja massaosuuksien suhteen. Tulosten tarkastelussa verrattiin todellisen ja lasketun arvon eroa.

Tutkimus on tärkeä, sillä Neste käyttää kyseisiä menetelmiä bensiinituotteiden valmistusprosessissa. Tuloksien perusteella ominaisuuksista tiheys, rikkipitoisuus, GC-komponentit sekä taitekerroin käyttäytyvät lineaarisesti. Höyrynpaine ja aniliinipiste käyttäytyivät osittain lineaarisesti ja loput ominaisuudet täysin epälineaarisesti. Luotettavimmiksi laskentakaavoiksi osoittautuivat General Motorsin kaava lämpöarvolle, yleinen lineaarinen laskentakaava sekä UOP:n epälineaarinen laskentakaava. Porvoossa analysoitujen tulosten oikeellisuuteen vaikutti suurella todennäköisyydellä näytteiden pitkä analysointiväli.

ASIASANAT:

Bensiini, tiheys, höyrynpaine, rikkipitoisuus, taitekerroin, aniliinipiste, oktaaniluku, kaasukromatografia, päästökauppa-analyysit, tislauksen rikkipitoisuus

Karppinen Suvi Marjatta

PREDICTION OF GASOLINE PRODUCT MIXTURE PROPERTIES WITH DIFFERENT CALCULATION MODELS

Changes in the properties of gasoline products and their binary mixtures were examined. The measured results were compared with results obtained with known calculation models and the compatibility of formulas was clarified to the prepared mixtures.

The gasoline products and the prepared mixtures were analyzed for vapor pressure, density, distillation, sulphur content, index of refraction, aniline point, RON and MON octane numbers and GC components. Emission trading analyses were also performed, i.e., carbon, hydrogen and calorific values were determined. Analyses mentioned, the emission trading analyses were conducted in the Porvoo laboratory, the others in Naantali.

Gasoline products and their mixtures were subjected to determination of all the desired properties. With the help of calculation models, the properties of all mixtures were calculated by using the real values of the analyzed blend component as help. In the calculations, both volume fractions and mass fractions were used. Real and calculated values were also compared.

The research is important because Neste uses the methods in question in the manufacturing process of gasoline products. The results revealed that density, refraction index, sulphur content and GC components are linear features. Vapor pressure and aniline point are partly linear. The calculation model of General Motors for calorific value, the general linear calculation model and the non-linear calculation model of UOP proved to be the most reliable calculation models. However, in all likelihood, the long interval between sample analyses affected the validity of the Porvoo results.

KEYWORDS:

Gasoline, density, steam pressure, sulphur content, index of refraction, aniline point, octane number, gas chromatography, emission trading analysis, distillation

SISÄLTÖ

LYHENTEET JA SANASTO	7
1 JOHDANTO	1
2 BENSIINITUOTTEET	3
2.1 Bensiinin valmistus ja rakenne	3
2.2 Valmistetut komponenttiparit	7
3 TUTKITTAVAT LASKENTAMALLIT	9
3.1 Lineaariset laskentamallit	9
3.1.1 Tiheyden laskentakaava	9
3.1.2 Goossensin kaava – molekyylipaino	10
3.1.3 Goossensin kaava – vetypitoisuus	11
3.1.4 General Motorsin laskentakaava – lämpöarvot	11
3.1.5 Taitekertoimen laskentakaava – Riazi	12
3.2 Epälineaariset laskentamallit	12
3.2.1 UOP:n laskentamalli	13
3.2.2 Chevronin laskentakaava – höyrynpaine	13
3.2.3 Chevronin laskentakaava – aniliinipiste	13
3.2.4 Andersonin laskentamalli - RON- ja MON- oktaaniluvut	14
3.2.5 Jenkinsin MON-laskentakaava	15
3.2.6 Healyn laskentamalli – RON- ja MON-oktaaniluvut	15
4 ANALYSOINTI	16
4.1 Analyysimenetelmät	16
4.1.1 Höyrynpaine	16
4.1.2 Tiheys	17
4.1.3 Tislaus	17
4.1.4 Rikkipitoisuus	20
4.1.5 Taitekerroin	21
4.1.6 Aniliinipiste	22
4.1.7 RON- ja MON-oktaaniluvut	23
4.1.8 GC-komponentit	24
4.1.9 Päästökauppa-analyysit	26

5 KOKEELLISEN TYÖN SUORITUS	28
5.1 Työturvallisuus	29
6 TULOKSET JA POHDINTA	31
7 LOPPUPÄÄTELMÄT	37
7 LÄHDELUETTELO	38

LIITTEET

Liite 1. Massa- ja tilavuusosuudet
Liite 2. Tislaus
Liite 3. GC- komponentit
Liite 4 Höyrynpaineen laskenta
Liite 5 Tiheyden laskenta
Liite 6 E-pisteen laskenta
Liite 7 Taitekertoimen laskenta
Liite 8 Aniliinipisteen laskenta
Liite 9 Rikki-sekä vetypitoisuuden laskenta
Liite 10 Lämpöarvon laskenta
Liite 11 Oktaaniluvun laskenta

KUVAT

Kuva 1 Raakaöljyn jalostusprosessi. (3).....	2
Kuva 2 Moottoribensiinin hiilivety-yhdisteiden osuus kokonaistuotteesta. (4)	4
Kuva 3 isobutaanin (vas.) ja n-butaanin rakennekaavat ja isomeria.	5
Kuva 4 Syklopentaanin (vas.), metyyliisyklopentaanin sekä etyyliisykloheksaanin rakennekaavat.	5
Kuva 5 Bentseenin (C ₆ H ₆) sekä tolueenin (C ₇ H ₈) rakennekaavat.....	6
Kuva 6 Etyleenin (vas.) sekä propyleenin rakennekaavat.....	6
Kuva 7 Bensiiniseokset valmistettiin ruskeisiin lasipulloihin.	8
Kuva 8 Tiheyden lineaarisen regressiomallin todentaminen.	10
Kuva 9 Etanolin vaikutus höyrynpaineikäyttäytymiseen.....	16
Kuva 10 Tiheysikäyttäytyminen on jokaisen seoksen osalta lineaarista.	17
Kuva 11 Tislautumiskäyttäytyminen eri hiilivety-yhdisteillä. (2)	18
Kuva 12 Hiilivetyseosten tislautuminen on epälineaarista.....	19
Kuva 13 Etanolin määrä seoksessa vaikuttaa tislautumiskäyttäytymiseen.....	19
Kuva 14 E-pisteiden käyttäytyminen REFT-BERP2BE- seoksissa.	20
Kuva 15 Rikkianalysointorin toimintaperiaate. (17)	21
Kuva 16 Seossuhteen muuttuessa rikkipitoisuus muuttuu lineaarisesti.	21
Kuva 17 Aniliinipisteen muutos seossuhteen muutokseen on lähes lineaarinen.	22

Kuva 18 RON-arvot ovat aina korkeampia kuin MON-arvot.....	23
Kuva 19 Oktaaniluku RON on lukuarvona usein suurempi kuin MON.	24
Kuva 20 Kaasukromatografian toimintaperiaate. (23)	25
Kuva 21 Hiilivetyseoksien GC-komponentit ilman happea.	26
Kuva 22 GC-komponentit happipitoisista hiilivetyseoksista.....	26
Kuva 23 Tiheyden ennustaminen tilavuusosuuksien suhteen.....	31
Kuva 24 Eri laskentakaavojen antamien tulosten vertailu.	32
Kuva 25 BERP2BE-REFT- seoksen E-pisteiden ennustaminen UOP:n kaavalla.	33
Kuva 26 Taitekertoimen ennustaminen REFT-BERP2BE- seoksista.....	34
Kuva 27 Aniliinipisteen määrittäminen REFT-BERP2BE - seoksista eri laskentakaavoilla. ...	34
Kuva 28 Rikkipitoisuuksien ennustaminen tilavuusosuuksien suhteen.	35
Kuva 29 Oktaanilukujen muutos Etanoli – BERP2BE- seoksien osalta.	36

TAULUKOT

Taulukko 1 Hiilivetyjen tislautuminen lämpötilan mukaan. (2)	1
Taulukko 2 Valmistetut komponenttiparit tilavuusosuuksineen.	7
Taulukko 3 Seoksien massaosuudet.....	40
Taulukko 4 Komponenttien tilavuusosuudet.....	40
Taulukko 5 Tislaus-saannon ja – lämpötilan suhde kustakin seoksesta.	41
Taulukko 6 E-pisteiden lineaarisuus.....	42
Taulukko 7 Happi-, aromaatti- sekä olefiinipitoisuudet kustakin yhdisteestä.....	43
Taulukko 8 Höyrynpaineen käyttäytyminen; lineaarinen malli sekä Chevronin kaava.	44
Taulukko 9 Höyrynpaineet laskettuna UOP:n laskentakaavalla.	45
Taulukko 10 Tiheyden laskentakaavan antamat tulokset.....	46
Taulukko 11 E70- pisteiden laskeminen UOP:n laskentakaavalla.	47
Taulukko 12 E100-pisteiden laskeminen UOP:n laskentakaavalla.	47
Taulukko 13 Taitekertoimet laskettu lineaarisella laskentakaavalla.	48
Taulukko 14 Taitekertoimien ennustaminen Riazin laskentakaavalla.	49
Taulukko 15 Aniliinipisteiden ennustaminen lineaarisella laskentakaavalla.	50
Taulukko 16 Aniliinipisteiden ennustaminen Chevronin laskentakaavan mukaan.	50
Taulukko 17 Aniliinipisteiden ennustaminen UOP:n kaavan avulla.....	50
Taulukko 18 Rikkipitoisuuksien ennustaminen lineaarisella laskentakaavalla.	51
Taulukko 19 Vetytitoisuuksien ennustaminen Goossensin laskentakaavalla.....	51
Taulukko 20 Lämpöarvojen laskeminen - General Motors.	52
Taulukko 21 MON- oktaaniluvun ennustaminen Jenkinsin laskentakaavalla.	53
Taulukko 22 Oktaanien ennustaminen lineaarisella laskentamallilla.....	54
Taulukko 23 UOP:n laskentakaavan tulokset RON- ja MON- oktaaniluvuille.....	54
Taulukko 24 Oktaanilukujen ennustaminen Andersonin kaavan mukaan.	55
Taulukko 25 Oktaanilukujen ennustaminen Healyn laskentamallin mukaan.....	55

LYHENTEET JA SANASTO

REFT	Katalyytin avulla valmistettu korkeaoktaaninen bensiini.
BERP2BE	TCC -yksiköstä saatu vähärikkinen bensiini, jota käytetään moottoribensiinin jalostuksessa.
ALKYLAATTI	Korkeaoktaaninen parafiininen hiilivetyseos, joka ei sisällä aromaatteja, olefiineja, happiyhdisteitä tai lisäaineita. Valmistetaan alkylaattiyksikössä buteenista, isobutaanista sekä nestekaasujakeista.
EETTERI	Korkeaoktaaninen oksygenaatteja sisältävä alkoholista ja hiilivedyistä prosessoitu yhdiste.
ETANOLI	Täysin veteen liukeneva, sokeri- ja tärkkelyspohjaisista aineista käymisreaktiolla valmistettu primäärinen väritön alkoholi.
TCC	Raakaöljyn lämpökatalyyttinen krakkaus, jossa raskaita öljyjakeita pilkotaan kevyemmiksi katalyytin avulla.
RT	Raakaöljyn tislauks, jossa kaasut ja eri nestemäiset jakeet erotetaan toisistaan.
R	Uusittavuus – ero eri laboratorioden välillä.
r	Toistettavuus – saman laborantin samalla laitteella saadut mittauserot
MTBE	Tertiäärinen metyylibutyylieetteri, eli metyyli-tert-butyylieetteri.
TAME	Tertiäärinen amyylimetyylieetteri, eli tert-amyylimetyylieetteri.
BLENDI	Kahdesta tai useammasta bensiinikomponentista valmistettu seos.

1 JOHDANTO

Opinnäytetyötutkimus suoritettiin Nesteen Naantalin laadunvalvonnan laboratoriossa tarkoituksena tukea jalostamon tuotannon suunnittelua. Tutkimuksessa valmistettiin yhteensä 5 seosparia viidestä eri lähtökomponentista. Jokaista seosta kohden valmistettiin kolme eri seossuhteen omaavaa blendiä. Jokaisista lähtökomponenteista analysoidut tarkat arvot sijoitettiin tunnettuihin laskentakaavoihin, jolloin saatiin laskettua kyseisistä lähtöaineista valmistetun seoksen vastaavat ominaisuudet. Tutkimustulokset osoittivat, antoivatko kyseiset kaavat juuri kyseisille Nesteen jalostamon tuotteista valmistetuille seoksille luotettavia tuloksia niin uusittavuuksien (R), kuin toistettavuuksien (r) osalta.

Neste Oyj:n Naantalin erikoistuotejalostamo on ollut toiminnassa vuodesta 1957, ja se tuottaa normaalien tuotteiden lisäksi bitumeja, erikoisbensiinejä ja liuottimia. Raakaöljy, sekä muut lähtöraaka-aineet kuljetetaan jalostamolle pääosin meriteitse rahtilaivoilla. Osa raaka-aineista sekä tuotekomponenteista kuljetetaan myös juna- sekä säiliöautoliikenteen avulla. Raaka-aineet puretaan suoraan säiliöihin, joista ne syötetään joko välisäiliöön tai prosessiin. Jalostamon jatkuvatoimisen öljynjalostusprosessin pääperiaate on raaka-aineissa olevien hiilivetyjen erottaminen ominaisuuksien mukaan (taulukko 1). Erottaminen tapahtuu pääosin tislamalla. (1)

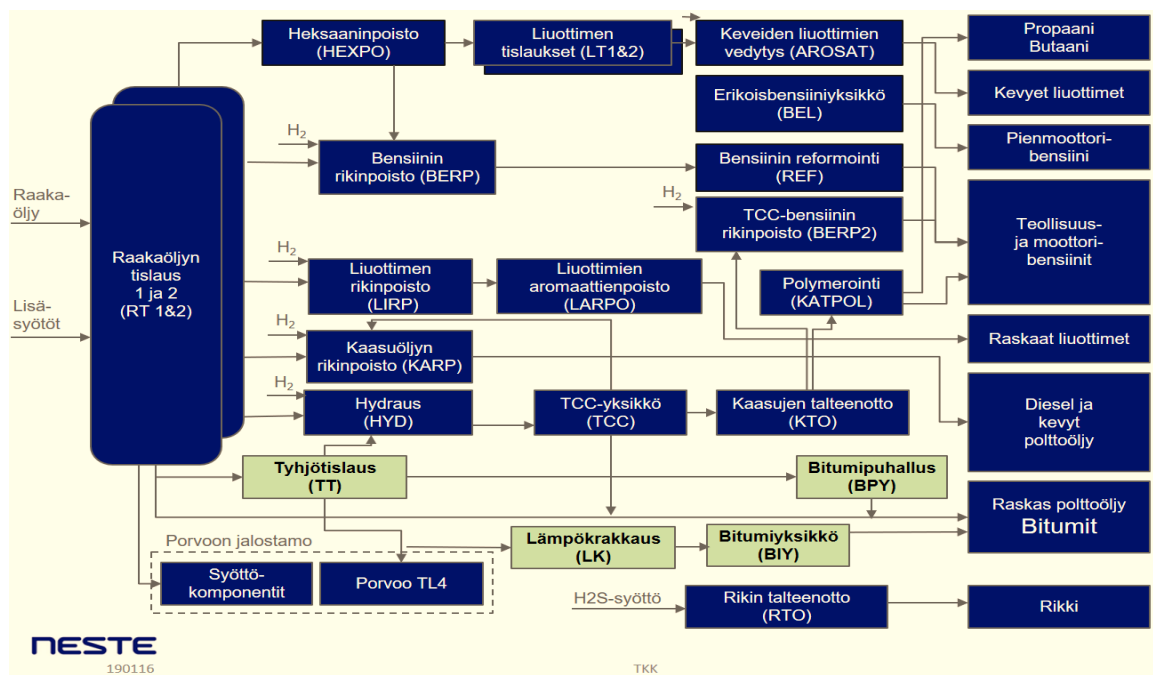
Taulukko 1 Hiilivetyjen tislautuminen lämpötilan mukaan. (2)

		Arvioitu kiehumis-/tislautumislämpötila	
Öljyjae	Hiilivetyjen määrä	°C	°F
Kevyet kaasut	C ₂ -C ₄	- 90 – 1	- 130 – 30
Bensiini(raskas, kevyt)	C ₄ -C ₁₀	- 1 – 200	30 – 390
Teollisuusbensiini	C ₄ -C ₁₁	- 1 – 205	30 – 400
Petroli	C ₉ -C ₁₄	150 – 255	300 – 490
Dieselöljy	C ₁₁ -C ₁₆	255 – 290	400 – 550
Kevyt kaasuöljy	C ₁₈ -C ₂₈	255 – 315	490 – 600
Raskas kaasuöljy	C ₁₈ -C ₂₃₆	315 – 425	600 – 800

Raakaöljy sekä syöttöaineet pumpataan jalostuksen alkuvaiheessa varastosäiliöstä suolanpoistoyksikköön, jossa raakaöljystä erotetaan irtovesi, suolat sekä epäpuhtaudet. Tämän jälkeen puhdas raakaöljy johdetaan kahteen raakaöljyn suoratislauksyksikköön, RT1 ja RT2, jossa kyseinen tuote jakautuu neste- ja kaasu-, tai nestekaasu-jakeiksi. Tislautumiseen vaikuttavia tekijöitä on kolme; syöttötuotteen kemiallinen koostumus, tislaukolonnin paine sekä lämpötila.

Tislautumaton pohjaöljy on viskoosista ja väriltään mustaa. Se johdetaan suoraan tyhjiötislaukseen, josta erotetaan TCC- syötöksi kelpaavat kevyemmät jakeet. Tislautumaton tuote johdetaan lämpökrakkaukseen ja bitumin valmistukseen. Keskitisleistä, kuten raskasbensiini, petroli, kevyt kaasuöljy sekä kaasuöljy, valmistetaan petrolituotteita, liuottimia, dieselöljyä sekä kevyttä polttoöljyä.

Kevyimpiä jakeita kutsutaan kuiviksi kaasuiksi, jotka eivät sisällä nestemäisiä hiilivetyyhdisteitä. Värittömistä tisleistä jalostetaan kevyitä liuottimia sekä erikoisbensiinejä. (1)



Kuva 1 Raakaöljyn jalostusprosessi. (3)

2 BENSIINITUOTTEET

Suomessa tieliikenteen autoille valmistetaan kahta bensiinilaatua, 95E10 ja 98E5. Lisäksi kuluttajalle on saatavilla bensiiniaineiksi luokiteltavia polttoaineita, kuten pienmoottoribensiini sekä pienmoottorikoneisiin käytettävä lentobensiini. Bensiinin valmistuksessa tulee erityisesti keskittyä oktaaniluvun säätelyyn. Esimerkkinä 95E10- laadussa oktaaniluku RON:in tulee olla 95 tai suurempi, kun taas 98E5-laadussa kyseisen arvon tulee olla suurempi kuin 98. Oktaaniluku kuvaa polttoaineen kykyä vastustaa automaattista syttymistä puristuksen aikana moottorissa ennen varsinaista syttymistä. Jos höyrystyneen bensiinin muodostama ilma-kaasuseos ei pala moottorin sylinterissä tasaisesti, tapahtuu mikroräjähdyksiä, jotka voivat pahimmassa tapauksessa hajottaa moottorin. Tämä ilmiö on havaittavissa nakutuksena. Korkeamman oktaaniluvun omaavat polttonesteet vaikuttavat positiivisesti moottorin suorituskykyyn. (4)

Muita tärkeitä ominaisuuksia ovat haihtumisominaisuudet, kuten höyrynpaine. Bensiinin tulee reagoida halutulla tavalla eri lämpötiloissa niin kylmissä, kuin lämpimissäkin olosuhteissa. Näiden vaatimusten vuoksi valmistetaan kesä- ja talvilaatuja. (4)

2.1 Bensiinin valmistus ja rakenne

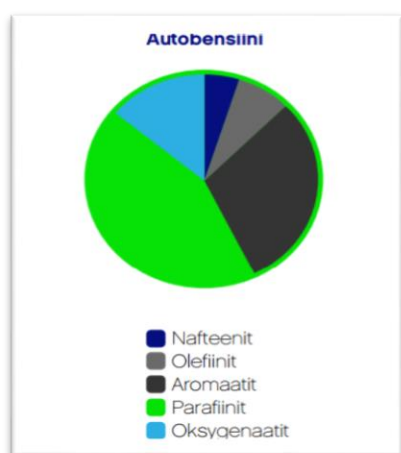
Raakaöljy on monimuotoinen hiilivetyseos. Hiiliatomit voivat muodostaa joko suoria, haarautuneita tai rengasmaisia ketjuja, jotka sitovat itseensä vetyä. Pidemmän hiilivetyketjun omaavat molekyylit tislautuvat korkeassa lämpötilassa toisin kuin muutaman hiilen omaavat hiilivedyt, jotka tislautuvat jo matalassa lämpötilassa ja ovat täten usein kaasufaasissa. Raakaöljy sisältää myös epäpuhtauksia, kuten rikkiä, typpeä ja metalleja.

Bensiinin valmistus alkaa raakaöljyn tislauksesta, jossa bensiinin valmistukseen tarvittavat matalaoktaaniset kevytbensiinijakeet johdetaan bensiinin rikinpoistoyksikköön (BERP), jota kutsutaan myös vedytysyksiköksi. Vedytysyksiköiksi kutsutaan jatkojalostusyksiköitä, jotka metallikatalyytin avulla vetyaineessa poistavat haitallisia yhdisteitä, kuten rikkiä ja typpeä, syöttöaineesta. Kyseisessä yksikössä raskasbensiinistä poistetaan katalyytin ja vedyn avulla rikki sekä mahdollinen ylimääräinen vesi. (5)

BERP:stä tuote ohjataan jalostamon keskeisimpään yksikköön, reformointiyksikköön (REF). Reformoinnissa bensiinin oktaanilukua nostetaan katalyytin avulla, sillä bensiinin

RON-oktaaniluku on ennen käsittelyä alhainen. Tämä tapahtuu, kun suoraketjuiset hiilivetyketjut muutetaan rengasrakenteisiksi aromaattisiksi hiilivedyiksi.

Bensiinin valmistuksessa tärkein ominaisuus on juuri oktaaniluku, joka koostuu RON:sta (research octane number) sekä MON:sta (motor octane number). Oktaaniluku kertoo bensiinin puristuskestävyyden. RON kuvaa kevyen ajon ”nakutuskestävyyttä” kun taas MON kuvastaa raskaan kuormituksen moottorioktaanilukua. MON on yleensä lukuarvona pienempi kuin RON. (3)

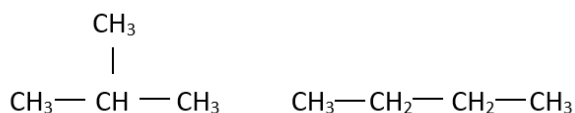


Kuva 2 Moottoribensiinin hiilivety-yhdisteiden osuus kokonaistuotteesta. (4)

Bensiini on sadoista komponenteista koostuva hiilivetyseos, joka sisältää usein alkoholeja, kuten metanolia, etanolia, propanolia ja butanolia. Etanoli on eniten käytetty alhaisen myrkyllisyytensä ja helpon saatavuutensa vuoksi. Bensiinit sisältävät myös ainakin viittä tuotantoprosessista saatavaa lähtökomponenttia. Näitä komponentteja ovat muun muassa reformointiyksikön korkeaoktaaninen tuotebensiini, lämpökrakattu TCC-bensiini, polybensiini, alkylaatti, eetterit, sekä kevytbensiini. Nämä komponentit puolestaan sisältävät eri suhteissa hiilivetyjä, vetyä, sekä happea. (2)

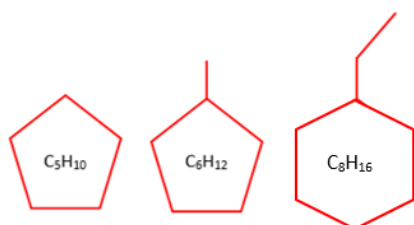
Hiilivedyt on jaettu neljään eri alaryhmään; parafiinit, aromaatit, olefiinit ja naftteenit. Yksinkertaisin tunnettu hiilivety on metaani, joka kuuluu parafiineihin. Parafiinit ovat alkaaneja, joiden perusrakennekaava on C_nH_{2n+2} . Parafiinit jaotellaan rakenteensa mukaan n-parafiineihin ja isoparafiineihin. Normaalit n-parafiinit muodostuvat avonaisista ja suorista tyydyttyneistä hiilivetyketjuista. (2)

Toinen ryhmä, isoparafiinit, koostuu haaroittuneista hiilivedyistä, joista yksinkertaisimpana tunnetaan isobutaani (kuva 3) Se omaa täysin saman rakennekaavan, kun n-butaani, mutta sen hiilivetyrakenne on fyysisesti erilainen – haaroittunut. Parafiinisilla hiilivedyillä esiintyy paljon rakenneisomeriaa. Mitä enemmän yhdiste sisältää hiiltä, sitä enemmän variaatioita ilmenee; butaanilla 2, heptaanilla 9, oktaanilla (C_8H_{18}) 18, dodekaanilla ($C_{12}H_{26}$) 335, ja oktadekaanilla ($C_{18}H_{38}$) jopa 60523 isomeeria. (2)



Kuva 3 isobutaanin (vas.) ja n-butaanin rakennekaavat ja isomeria.

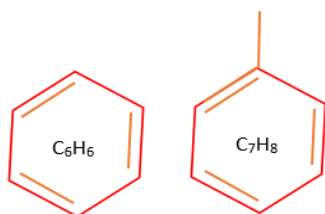
Nafteenit ovat rengasmaisia tai syklisiä tyydyttyneitä hiilivetyjä, joita kutsutaan myös sykloalkaaneiksi. Öljynjalostuksessa tunnetuimmat raakaöljyssä ilmenevät nafteenit ovat syklopentaani (C_5H_{10}), sykloheksaani (C_6H_{12}) sekä näiden johdannaiset. Öljytuotteet, jotka sisältävät viiden hiiliatomin yhdisteitä (kts. kuva 4), sisältävät lähes varmasti myös nafteeneita. (2)



Kuva 4 Syklopentaanin (vas.), metyylisyklopentaanin sekä etyylisykloheksaanin rakennekaavat.

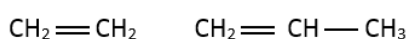
Aromaatit on tärkeä hiilivetyjen ryhmä lähes jokaisessa öljytuotteessa ympäri maailmaa. Raskaat bensiinituotteet sisältävät usein enemmän aromaatteja, kuin kevyemmät. Aromaatit ovat syklisiä ja tyydyttymättömiä hiilivetyjä, jotka sisältävät bentseenimolekyyliin liittyneen hiili-hiili-kaksoissidoksen. Vaikka aromaattien bentseenirenkaassa on kolme hiili-hiili-kaksoissidosta, jokainen yhdiste koostuu myös ainutlaatuisesti järjestäytyneistä molekyyleistä, jotka mahdollistavat bentseenin suhteellisen inaktiivisuuden. Tästä ominaisuudesta huolimatta bentseeni tunnetaan muun muassa syöpää aiheuttavana yhdisteenä ja siksi sen pitoisuutta on rajoitettu öljytuotteissa.

Bensiinituotteissa aromaattit ovat juuri bentseeni ja sen johdannaiset (kuva 5), joihin on liittynyt metyyli-, etyyli-, propyyli-, tai suurempi alkyyliryhmä. Näitä yhdisteitä kutsutaan alkyylibentseeneiksi. Yhden bentseenirenkaan omaavia aromaatteja kutsutaan mono-aromaateiksi. (2)



Kuva 5 Bentseenin (C_6H_6) sekä tolueenin (C_7H_8) rakennekaavat.

Valmis tuotebensiini sisältää myös olefiineja. Olefiinit ovat tyydyttymättömiä kaksoissidoksia sisältäviä hiilivetyjä. Ne sisältävät vähintään yhden kaksoissidoksen hiili-hiili-atomien välillä (kts. kuva 6). Yhdisteitä, jotka muodostavat vain yhden kaksoissidoksen, kutsutaan mono-olefiineiksi (esim. eteeni). Mono-olefiinien kemiallinen rakenne noudattaa yleistä kaavaa C_nH_{2n} . Jos yhdiste sisältää kaksi kaksoissidosta, kuuluu se diolefiineihin, joista esimerkkinä butadieeni. Olefiinien välillä ilmenee rakenteellista isomeriaa (cis ja trans), joka riippuu kaksoissidoksen sijainnista ja määrää näin yhdisteen molekyyli-rakenteen. Niiden määrä bensinituotteissa on vähäinen, sillä ne reagoivat hapen kanssa. Kyseinen reaktio saattaa tehdä yhdisteestä kylläisen, eli purkaa kaksoissidoksen. (2)



Kuva 6 Etyleenin (vas.) sekä propyleenin rakennekaavat.

Bensiini sisältää myös oksygenaatteja, jotka ovat happea sisältäviä yhdisteitä. Ne edesauttavat bensiinin palamista ja vähentävät pakokaasupäästöjä. Oksygenaatteihin lukeutuu muun muassa bensan valmistuksessa lisäaineena käytetty hyvin veteen liukeneva metyyli-tertiäributyylieetteri (MTBE), sekä vähemmän vesiliukoinen tertiäriamyylietyleetteri (TAME).

2.2 Valmistetut komponenttiparit

Valmistetut seokset ovat yhdistelmiä pääosin Naantalin jalostamon prosessiyksiköistä tulleista bensiinin raaka-aineista. Opinnäytetyössä käytetyt komponenttiraaka-aineet ovat REFT, BERP2BE, Alkylaatti, EtOH sekä Eetteri. Näytteet (paitsi etanoli) tuotiin laboratorioon 5 L kanistereissa. Seokset valmistettiin ruskeisiin lasipulloihin (kts. kuva 7).

Taulukko 2 Valmistetut komponenttiparit tilavuusosuuksineen.

tilavuusosuus/seos (%)	
Komponentin 1 vol-%	Komponentin 2 vol-%
REFT 25 %	BERP2BE 75 %
REFT 50 %	BERP2BE 50 %
REFT 75 %	BERP2BE 25%
REFT 25 %	ALKY 75 %
REFT 50 %	ALKY 50 %
REFT 75 %	ALKY 25%
BERP2BE 95 %	EtOH 5 %
BERP2BE 80 %	EtOH 10 %
BERP2BE 85 %	EtOH 15 %
BERP2BE 90 %	Eetteri 10 %
BERP2BE 80 %	Eetteri 20 %
BERPBE 70 %	Eetteri 30 %
ALKY 95 %	EtOH 5 %
ALKY 90 %	EtOH 10 %
ALKY 85 %	EtOH 15 %

REFT on reformointiyksiköstä saatua lisäaineetonta tuotebensiiniä, BERP on bensiinin rikinpoistoyksiköstä saatua raskasbensiiniä ja alkylaatti puhdasta Porvoon jalostamolta tuotua alkylaattibensiiniä. Eetteri koostuu kahdesta komponentista; MTBE:stä, sekä TAME:sta. Seoksissa käytetty laboratorion etanoli oletettiin puhtaaksi ja kuivaksi (99,5 %) tuotteeksi, ja titraamalla vesipitoisuudeksi saatiinkin 3560 ppm. Tämä tulos vastaa puhtaan etanolin vaatimuksia, sillä vesipitoisuudeksi saatiin kyseinen 0,3 tilavuusprosenttia.

Bensiinikomponentit kuljetettiin laboratorioon metallikanistereissa, ja seokset valmistettiin ruskeisiin lasipulloihin (kuva 7).

Seosten todelliset massat (tiheys huomioiden) laskettiin seuraavan kaavan mukaan:

$$M = V \cdot \rho \quad (1)$$

M= Massa (g)

V= Tilavuus (cm³)

ρ = Tiheys (g/cm³)

Laskennalliset massaosuudet saatiin puolestaan seuraavan kaavan mukaan:

$$M_1 = \rho_1 / \rho \cdot V_1 \quad (2)$$

M= Massa (g)

V₁= Tilavuusprosentti

ρ_1 = Kyseisen komponentin tiheys g/cm³



Kuva 7 Bensiiniseokset valmistettiin ruskeisiin lasipulloihin.

3 TUTKITTAVAT LASKENTAMALLIT

Tutkittavat ennustemallit käyttäytyivät joko lineaarisesti, tai epälineaarisesti. Jotta jokaisen opinnäytetyössä käytetyn hiilivetyseoksen tarkat arvot saatiin laskettua, tutkittiin eri laskentamallien oikeellisuutta ja sopivuutta öljytuotteille.

3.1 Lineaariset laskentamallit

Lineaariselle käyttäytymiselle on olemassa yleinen laskentakaava, jota käytettiin kaikille varmasti lineaarisesti käyttäytyville mittausmenetelmille, kuten tiheydelle:

$$OM = X_1 \cdot OM_1 + X_2 \cdot OM_2 \quad (3)$$

Tutkitun seoksen ominaisuus OM on komponentin 1. tilavuus-, massa- tai mooliosuus X_1 kerrottuna sen ominaisuudella OM_1 , ja lisäämällä tähän komponentin 2. tilavuus-, massa- tai mooliosuus kerrottuna sen ominaisuudella OM_2 .

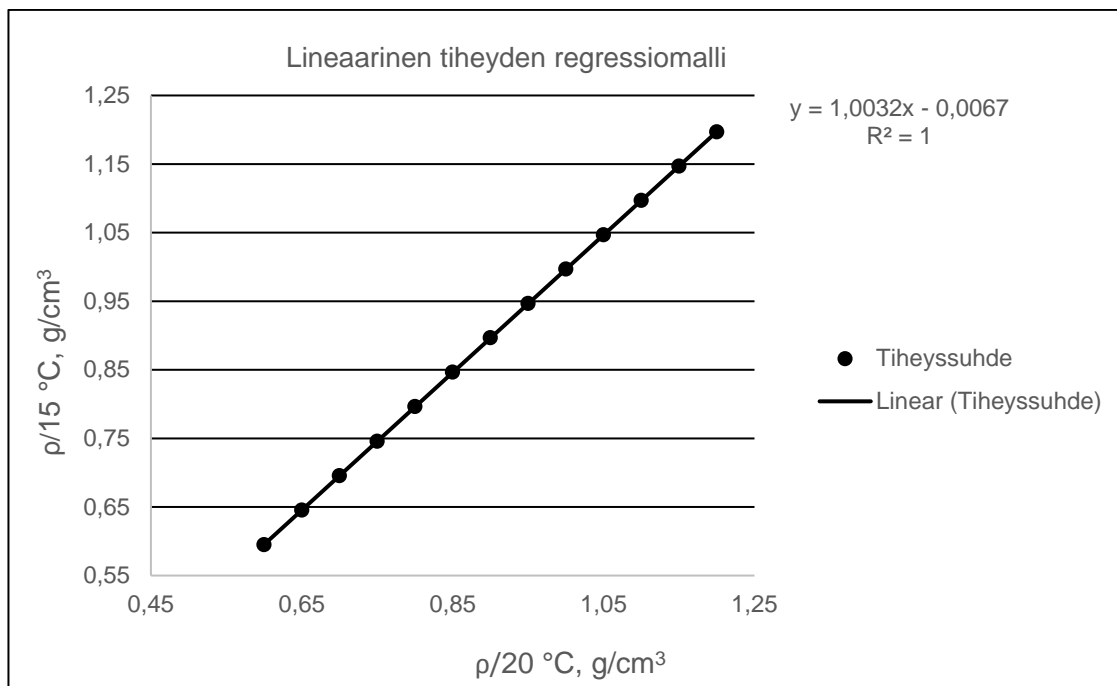
3.1.1 Tiheyden laskentakaava

Bensiinituotteiden tiheys analysoidaan lähes aina +15 °C:ssa. Bensiinituotteiden tiheyteen vaikuttaa muun muassa lämpötila; kun lämpötila nousee, tiheys laskee. Joissain laskukaavoissa tarvitaan usein tiheyden arvoa myös +20 °C:ssa. Tälle muunnokselle on olemassa erittäin tarkka laskentakaava:

$$Y = -0,006721 + (1,003) \cdot X_1 \quad (4)$$

X_1 = Tiheys 15 °C:ssa (g/cm³)
 Y = Tiheys 20 °C:ssa (g/cm³)
 R = Korrelaatiokerroin 0,999...

Kaava toteuttaa kuvan 8 mukaan lineaarisen regression laskentamallin, jossa tunnettujen 15 sekä 20 °C:n tiheysarvojen perusteella voidaan määrittää hyvin tarkka kaava näytteen tiheydelle 20 °C:ssa. (6)



Kuva 8 Tiheyden lineaarisen regressiomallin todentaminen.

3.1.2 Goossensin kaava – molekyylipaino

Molekyylipaino (MW) on eräs tärkeä ominaisuus tutkittaessa bensatuotteiden käyttäytymistä ja on pääasiallisesti keskimääräisen kiehumispisteen funktio. Bensiinituotteiden molekyylipaino saadaan laskettua Adriaan G. Goossensin kaavasta. Jotta kyseistä kaavaa voidaan käyttää molekyylipainon laskemiseen, tulee tuntea tislauksen T50 % - piste. Kyseinen piste kertoo, kuinka suuressa lämpötilassa 50 % tuotteesta on tislautunut. (7)

$$MW = (0,010770 * (T_b^{[1,52869+0,06486 \ln (T_b/(1078-T_b))]})) / d \quad (5)$$

T_b = T50 % tisluspiste Kelvin-asteina (273,15 K + T50 %, °C)

d = tiheys 20 °C:ssa (g/cm³)

MW= Molekyylipaino (g/mol)

Kaava soveltuu 5-120- hiilisille yhdisteille, joiden tiheys on välillä 0,63–1,08 g/cm³. Kaavan luotettavuuden säilyttämiseksi T50 % - pisteen täytyy myös osua tislal alueelle 33–740 °C. Kaava ($T_b/(1074 - T_b)$) sisältää myös korjaustermiä asymptoottiselle kiehumispisteelle, 1078 K, ääretöntä hiiliketjuyhdistettä varten. (7)

3.1.3 Goossensin kaava – vetypitoisuus

Vetypitoisuuden (H %) määrittäminen on myös tärkeä ominaisuus öljytuotteita luonnehdittaessa. Kyseinen Goossensin laskentakaava on tarkoitettu vetypitoisuuden määrittämiseen öljytuotteista. Määrittämisessä tarvitaan ominaisuuksia, kuten tiheys, taitekerroin ja molekyylipaino. Kyseinen korrelaatio on johdettu 61:sta öljyfraktiosta ja se soveltuu tuotteille, joiden tislusalue on 60–480 °C, vetypitoisuus 12,2–15,6 paino-%:a ja molekyylipaino 84–459. Mikäli molekyylimassa ei ole jostain syystä saatavilla, käytetään Goossensin korrelaatiota (kaava 5). (7)

$$H\% = 30,346 - \frac{65,341n}{d} + \frac{82,952}{d} - \frac{306}{M} + 0,40\% \quad (6)$$

O %=	Happipitoisuus paino-%:na
n=	Taitekerroin 20 °C:ssa
d=	Tiheys 20 °C:ssa (g/cm ³)
M=	Molekyylipaino (g/mol)
R=	Korrelaatiokerroin 0,999...

3.1.4 General Motorsin laskentakaava – lämpöarvot

General Motorsin kehittämät kaksi kaavaa mahdollistavat kalorimetrisen lämpöarvon (H_{gross}), sekä alemman lämpöarvon, nettolämpöarvon (H_{net}), laskemisen etanolia sisältäville bensiiniseoksille. Kyseinen kaava edellyttää tarkkoja arvoja vetypitoisuudelle (H %), hiilipitoisuudelle (C %) sekä happipitoisuudelle (O %). (8)

$$H_{net} = 0,22 + 0,3394 \cdot C\% - 0,122 \cdot O\% + 1,033 \cdot H\% \quad (7)$$

$$H_{gross} = H_{net} + 0,2122 \cdot H\% \quad (8)$$

H _{net} =	Bensiinituotteen alempi lämpöarvo (MJ/kg)
O %=	Happipitoisuus w-%
H %=	Vetypitoisuus w-%
C %=	Hiilipitoisuus w-%, joka saadaan laskettua suoraan kaavasta C % = 100 % - H % - O %.

3.1.5 Taitekertoimen laskentakaava – Riazi

Seosten ominaisuuksien muutosta taitekertoimen suhteen tutkittiin Riazin laskentakaavan avulla. Kyseinen kaava vaatii sekä seoksen, että lähtökomponenttien tarkat tilavuusosuuksien arvot taitekertoimille. Myös komponenttien tarkat massaosuudet tulee olla tiedossa. Seuraavan laskentakaavan taitekertoimet tulee olla mitattuna +20 °C lämpötilassa. (2)

$$\frac{1}{I_{mix}} = \sum \frac{X_{wi}}{I_i}, \quad I_1 = \frac{(N_1^2 - 1)}{(N_1^2 + 2)}, \quad I_2 = \frac{(N_2^2 - 1)}{(N_2^2 + 2)}, \quad I_{mix} = \frac{(N^2 - 1)}{(N^2 + 2)}, \quad (9)$$

Jotta seoksen taitekerroin saadaan laskettua, tulee kaava muotoilla seuraavasti:

$$N = \left(\frac{1 + 2 \cdot I_{mix}}{1 - I_{mix}} \right)^{0,5}$$

I_{mix} =	Seoksen taitekerroinparametri
$I_{1,2}$ =	Komponentin taitekerroinparametri
$N_{1,2}$ =	Komponenttien mitatut taitekertoimet
N =	Seoksen taitekerroin

3.2 Epälineaariset laskentamallit

Kaikki hiilivetyseokset eivät käyttäydy edellä mainituilla tavoilla lineaarisesti, vaan blendahtuvat epälineaarisesti. Näitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi RON-oktaaniluku, MON-oktaaniluku, tislauksen sekä höyrynpaine. Seosten ominaisuuksien (OM) laskemiseksi tarvitaan tällöin epälineaarisia laskentamalleja.

3.2.1 UOP:n laskentamalli

UOP:n (Universal Oil Products – petrokemian suunnittelu- ja rakennusyhtiö) laskentamallia käytetään, kun halutaan selvittää kahdesta tai useammasta komponentista valmistetun seoksen tietty ominaisuus. Kaava soveltuu muun muassa tislauksen E-pisteille, RON- ja MON- oktaaniluvuille, höyrynpaineelle, sekä aniliinipisteelle. (9)

$$OM = X_1 \cdot OM_1 + X_2 \cdot OM_2 + B_1 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (10)$$

Kyseisessä kaavassa B_1 ottaa huomioon ominaisuuden epälineaarisuuden; kun tunnetaan komponenttien ominaisuudet ja tilavuusosuudet, niin mittaamalla seoksen haluttu ominaisuus, saadaan laskettua vuorovaikutus-termi B_1 . Kyseisen kaavan avulla saadaan sitten laskettua nopeasti ja tarkasti minkä tahansa binääriseoksen ominaisuus halutulla seossuhteella.

Kyseisen kaavan avulla saadaan säästettyä aikaa, sillä esimerkiksi oktaanimittaukset laboratoriossa kestävät noin tunnin ajan. Esimerkkejä ennustetarkkuuksista tälle laskentamallille ovat mm. RON $\pm 0,3$ oktaanilukua, MON $\pm 0,4$ oktaanilukua, E70 ± 2 %, E100 ± 1 %. (9)

3.2.2 Chevronin laskentakaava – höyrynpaine

Kyseisellä kaavalla saadaan laskettua bensiiniseoksen höyrynpaine, kun tunnetaan lähtökomponenttien höyrynpaineet. (2)

$$P^{1,25} = X_1 \cdot P_1^{1,25} + X_2 \cdot P_2^{1,25} \quad (11)$$

P= Komponentin höyrynpaine (kPa)
 $X_{1,2}$ = Komponentin tilavuus-, tai massaosuus

3.2.3 Chevronin laskentakaava – aniliinipiste

Seuraavan laskentakaavan avulla voidaan määrittää bensiiniseosten aniliinipiste.

$$\begin{aligned} EXP(0,00657 \cdot Ap) = X_1 \cdot EXP(Ap_1 \cdot 0,00657) + X_2 \cdot \\ EXP(Ap_2 \cdot 0,00657) \end{aligned} \quad (12)$$

A_p = Seoksen aniliinipiste
 X_1 = Komponentin tilavuusosuus
 A_{p1} = Komponentin aniliinipiste

Seoksen aniliinipiste saadaan ratkaistua ottamalla yhtälöstä puolittain luonnollinen logaritmi (ln), ja jakamalla yhtälön oikea puoli vakiolla 0,00657.(2)

$$\begin{aligned}
 \ln(\text{EXP}(0,00657 \cdot A_p)) &= 0,00657 \cdot A_p \\
 &= \ln(X_1 \cdot \text{EXP}(0,00657 \cdot A_{p1}) + X_2 \cdot \text{EXP}(0,00657 \cdot A_{p2})) \rightarrow \\
 A_p &= 1/0,00657 \cdot \ln(X_1 \cdot \text{EXP}(0,00657 \cdot A_{p1}) + X_2 \cdot \text{EXP}(0,00657 \cdot A_{p2}))
 \end{aligned}$$

3.2.4 Andersonin laskentamalli - RON- ja MON- oktaaniluvut

Kyseisen kaavan avulla saadaan laskettua etanolia sisältävien bensiiniseosten oktaaniluvut RON ja MON. (10)

$$ON_{seos} = (1 - X_{alc}) \cdot ON_{pohja} + X_{alc} \cdot ON_{Etanoli} \quad (13)$$

ON_{seos} = Laskennallinen seoksen oktaaniluku
 ON_{pohja} = Pohjabensiinin mitattu oktaaniluku
 $ON_{etanoli}$ = Etanolin tunnettu oktaaniluku (RON=109,0, MON=90,0)

$$X_{alc} = C_{alc} / (C_{alc} + (1 - C_{alc}) \cdot R_{mw})$$

Missä:

C_{alc} = Etanolin pitoisuus tilavuusosuutena (=etanoli- % /100)
 R_{MW} = $(MW_{etanoli}/D_{etanoli}) / (MW_{pohja}/D_{pohja})$

Missä puolestaan:

$MW_{etanoli}$ = Etanolin molekyylipaino = 46,1 g/mol
 $D_{etanoli}$ = Etanolin tiheys 0,7947 g/cm³
 MW_{pohja} = Pohjabensiinin molekyylipaino
 D_{pohja} = Pohjabensiinin tiheys

3.2.5 Jenkinsin MON-laskentakaava

Kyseisellä laskentakaavalla saadaan laskettua MON-oktaaniluku bensaseokselle. Kyseinen kaava vaatii komponenttien tiheyden, RON-oktaaniluvun, sekä olefiinipitoisuuden tilavuusprosentteina. Olefiineihin lasketaan sekä n-olefiinit, että i-olefiinit. (11)

$$MON = 22,5 + 0,83 \cdot RON - 20 \cdot d - 0,12 \cdot Olef \% \quad (14)$$

d= Seoksen tiheys 15 °C:ssa

Olef %= Seoksen olefiinipitoisuus tilavuusyksikkönä

3.2.6 Healyn laskentamalli – RON- ja MON-oktaaniluvut

Oktaaniluku saattaa olla korkeampi tai matalampi verrattuna lukuarvoon, joka saadaan, kun lasketaan seoksen oktaaniluku lineaarisesti komponenttien tilavuusosuuksien suhteen. Kyseinen Healyn laskentamalli soveltuu useasta komponentista valmistetun seoksen oktaanilukujen laskemiseen. Sitä on testattu useilla ei bensaseoksilla (erilainen rakenne, eri komponentit). (12)

$$RON = Ro + 0,03224 \cdot (RJo - Ro \cdot Jo) \quad (15)$$

$$MON = Mo + 0,04450 \cdot (MJo - Mo \cdot Jo) \quad (16)$$

Ro= $X_1 \cdot RON_1 + X_2 \cdot RON_2$

Jo= $X_1 \cdot (RON_1 - MON_1) + X_2 \cdot (RON_2 - MON_2)$

RJo= $X_1 \cdot RON_1 \cdot (RON_1 - MON_1) + X_2 \cdot RON_2 \cdot (RON_2 - MON_2)$

Mo= $X_1 \cdot MON_1 + X_2 \cdot MON_2$

MJo= $X_1 \cdot MON_1 \cdot (RON_1 - MON_1) + X_2 \cdot MON_2 \cdot (RON_2 - MON_2)$

RON= Research octane number

MON= Motor octane number

$X_{1,2}$ = Komponentin tilavuusosuus

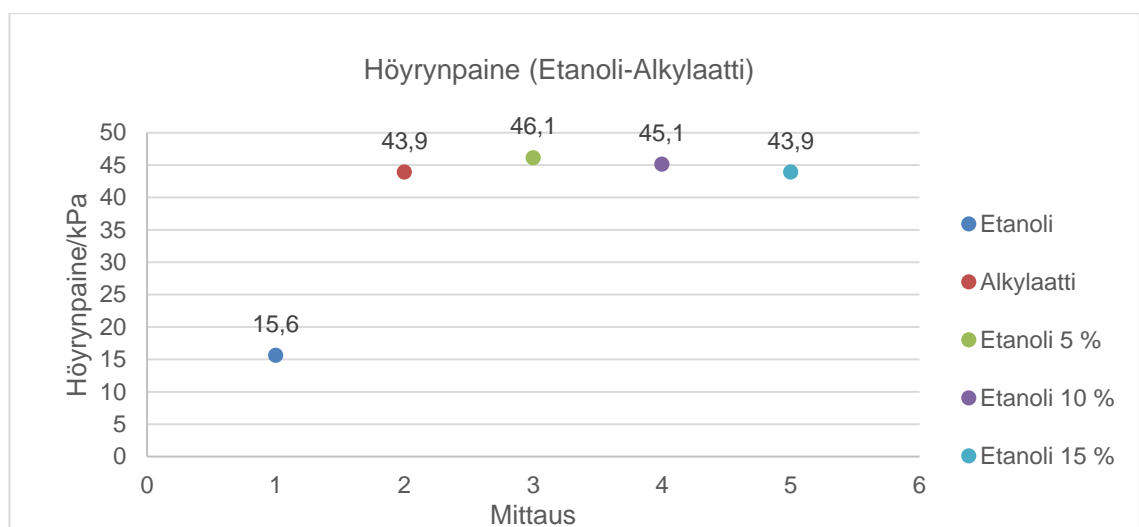
4 ANALYSOINTI

4.1 Analyysimenetelmät

Analysoinnissa käytettiin Nesteen omien menetelmien lisäksi myös ISO-, sekä ASTM-standardimenetelmiä.

4.1.1 Höyrynpaine

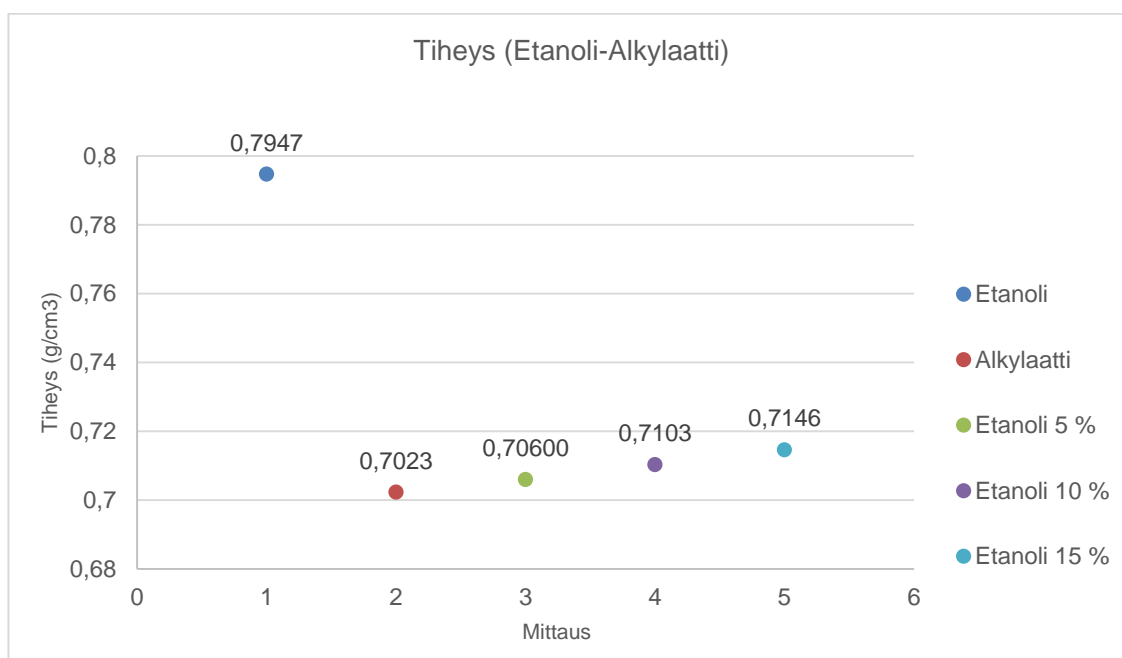
Höyrynpaine kuvastaa öljytuotteen kykyä vapauttaa höyryä ympäröivään tilaan. Määrittämisessä käytettiin EN 13016-1-2007- menetelmää, jolla voidaan määrittää bensiinituotteiden höyrynpaine (DVPE) alueella 9-150 kPa. Laite mittaa höyrynpaineen 37,8 °C:ssa. Jokaisen näytteen tulee olla täytetty 70...80 %:n tilavuuteen litran pulloon. Näytteen tulee analysointihetkellä olla 0...1 °C:sta ja se tulee kyllästää ilmalla kahteen otteeseen ennen määrittämisen aloittamista. Höyrynpaine on aina ensimmäinen määrittäminen näytepullostasta. Menetelmän luotettavuutta voidaan tarkastella mittaamalla referenssin, kuten syklopentaanin höyrynpaine, jonka tulisi olla $67 \pm 1,2$ kPa. Höyrynpaine voi käyttäytyä joko lineaarisesti tai epälineaarisesti. Epälineaarisuuteen vaikuttaa tutkitusti etanolipitoisuus. Etanolin vähäinen tilavuusosuuden lisäys aiheuttaa höyrynpaineen äkillisen nousun, mutta mitä enemmän sen tilavuusosuus kasvaa, sitä enemmän höyrynpaine alkaa laskea. Kyseinen höyrynpaineikäyttäytyminen ilmenee kuvasta 9. (13)



Kuva 9 Etanolin vaikutus höyrynpaineikäyttäytymiseen.

4.1.2 Tiheys

Tiheys (näytteen paino tilavuusyksikköä kohti annetussa lämpötilassa) on yksi tärkeimmistä fysikaalisista ominaisuuksista öljytuotteille. Tiheyden määrittäminen perustuu EN ISO 12185 – 1996- standardiin. Kyseinen menetelmä soveltuu bensiineille, keskitisille, ras- kaille polttoöljyille, sekä perus- ja voiteluöljyille, joiden tiheysalue on 600–1100 kg/m³. Bensiinin tiheys on tyypillisesti noin 750 kg/m³ ja se vaihtelee laadusta riippuen – kesä- laadulla tiheys on korkeampi kuin talvilaadulla. Tiheyden mittaaminen perustuu näytteen mas- san aiheuttamaan värähtelytaajuuden muutokseen Anton Paar- tiheyslaitteessa ole- vassa u-putkessa. Tiheys mitataan 15 °C:ssa ja yksikkönä on g/cm³. Tiheyden muutos seossuhteen muuttuessa on lineaarista, kuten kuva 10 osoittaa. (14)

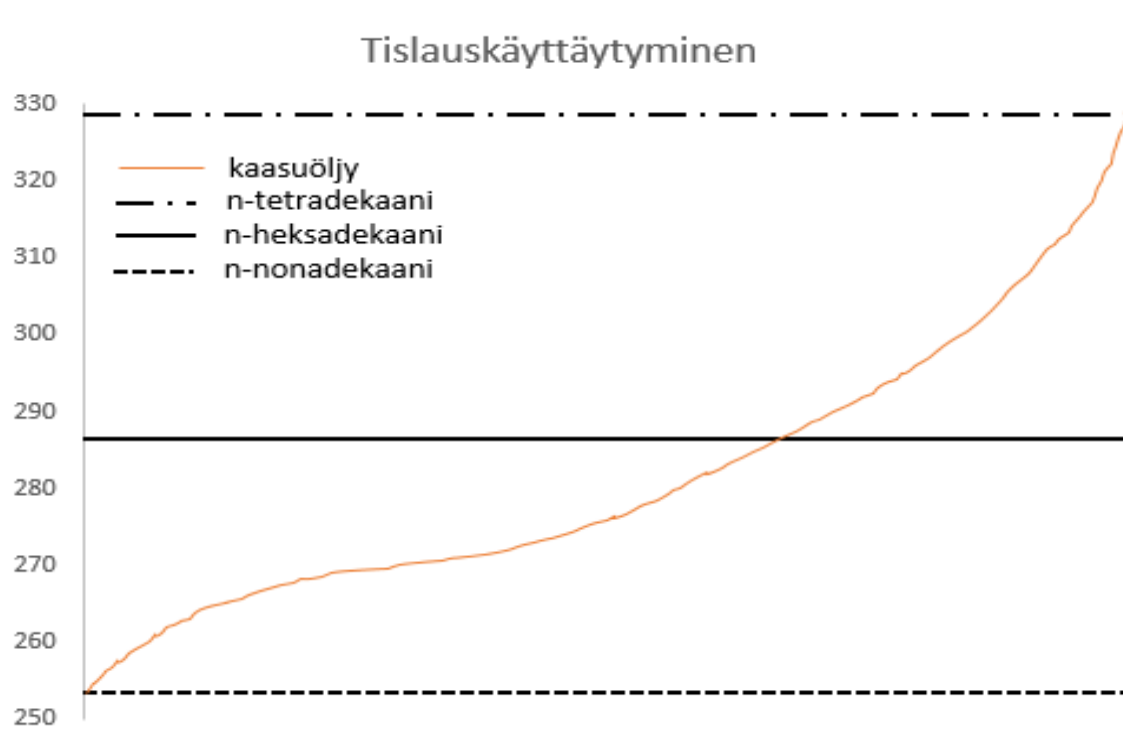


Kuva 10 Tiheyskäyttäytyminen on jokaisen seoksen osalta lineaarista.

4.1.3 Tislaus

Tislauksessa käytettiin bensiinituotteisiin, dieselihin ja näihin verrattaviin tuotteisiin so- pivaa standardimenetelmää ASTM D 86 - 11a. Menetelmä sopii öljytuotteille, joiden tis- lausalue on 0 – 400 °C. Menetelmässä mitataan tislaussaanto höyrystymislämpötilan funktiona. Bensiinit luokitellaan kevyiksi tislaustuotteiksi, kun puolestaan keskiraskaiksi tislaustuotteiksi luokitellaan dieselit, polttoöljyt sekä meridieselit. (15)

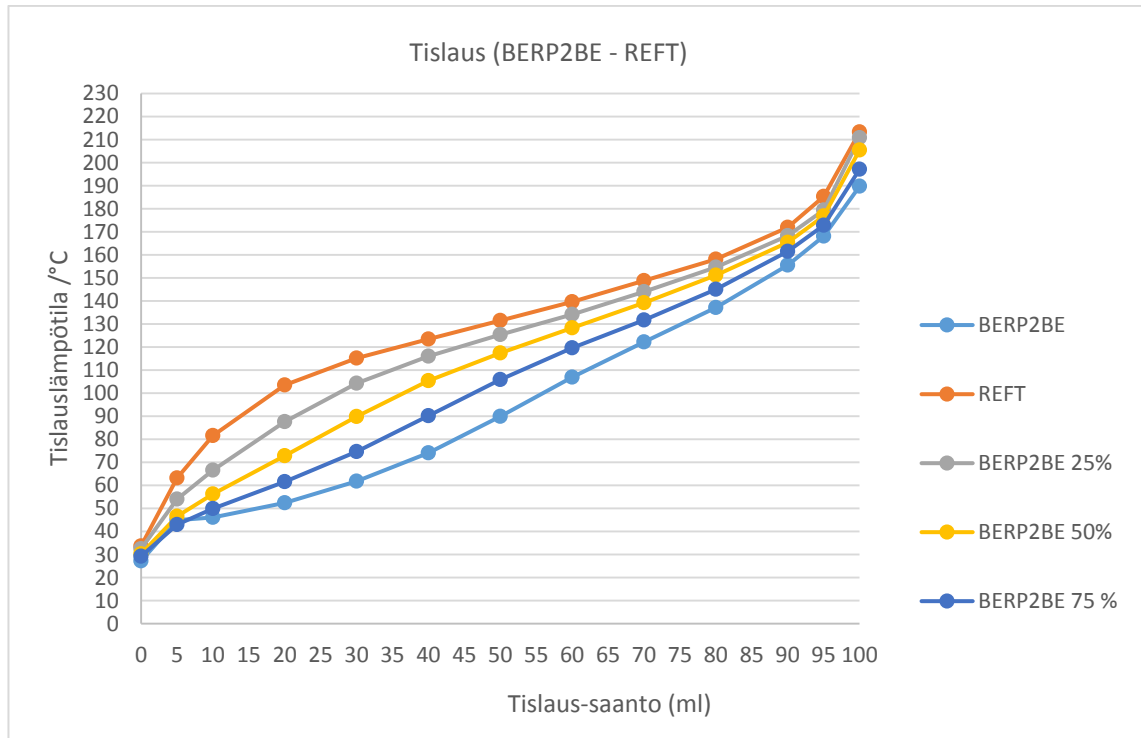
Jokaiselle bensiinituotteelle ja seokselle on oma tislauksen alkupiste, sekä T50 % keskikiehumispiste. T50 % -piste on hyvin tärkeä ja sen avulla saadaan itsessään jo paljon tietoa tislattavasta tuotteesta. Tislauskäyrä ilmentää höyrystyslämpötilaa 100 %:iin määrättyä yksikköä kohden. Keveimmän komponentin kiehumispistettä bensatuotteissa kuvataan nimellä IBP (*Initial boiling point*), jota kutsutaan myös tislauksen alkupisteeksi. Raskaimman komponentin kiehumispistettä kuvataan puolestaan FBP:nä (*Final boiling point*). FBP on tislauksen loppupiste, johon analysointi päättyy. Tislauksen alkupisteen ja loppupisteen välissä olevan tislausalueen laajuus kertoo yhdisteessä olevien komponenttien määrän – mitä suurempi tislausalue, sitä enemmän yhdisteitä tuote sisältää. Puhtaille komponenteille tislausalue on nolla, ja niille muodostuva tislauskäyrä on horisontaalinen. Kuvassa 12 on kaasuöljyn tislautumisen lisäksi kuvattu kolmen alkaaniyhdisteen, C₁₄, C₁₆, C₁₉, tislautumiskäyttäytyminen. (2)



Kuva 11 Tislautumiskäyttäytyminen eri hiilivety-yhdisteillä. (2)

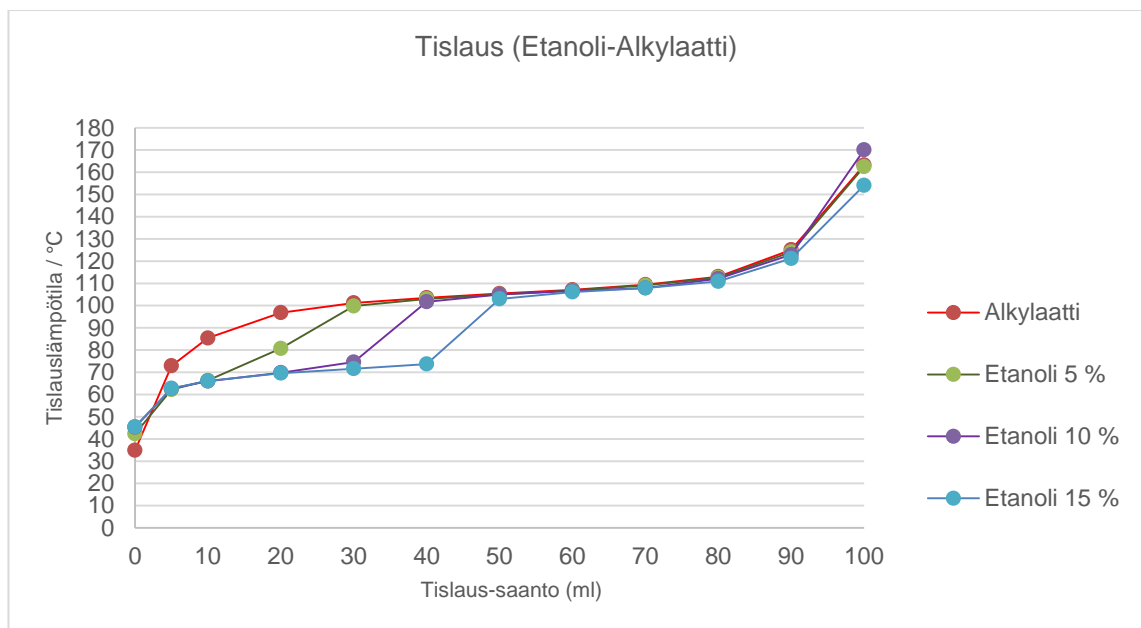
Joidenkin raskaiden tuotteiden, kuten raakaöljy, osalta saattaa loppupiste jäädä kokonaan tislautumatta. Tislautumatonta osaa kutsutaan jäännökseksi.

Kuvasta 12 voidaan huomata, kuinka korkean aromaattipitoisuuden omaava reformointiyksikön tuotebensiini (REFT) vaatii korkeamman tisluslämpötilan toisin kuin parafiininen moottoribensiini (BERP2BE). Tislaus on systemaattisesti epälineaarinen.



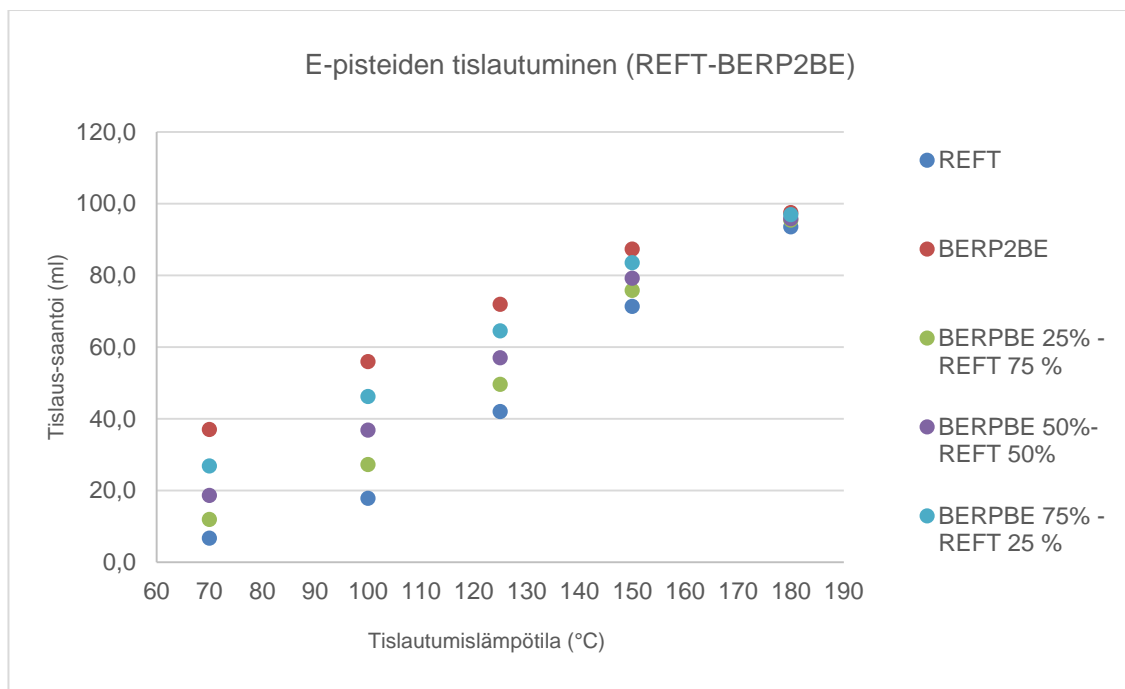
Kuva 12 Hiilivetyseosten tislautuminen on epälineaarista.

Etanolipitoisuus seoksessa vaikuttaa kuvan 13 mukaisesti tislautumiseen ja on suoraan verrannollinen höyrynpaineeseen; mitä enemmän tuote sisältää etanolia, sitä alhaisemman lämpötilan se tarvitsee tislautuakseen analysoinnin alkuvaiheessa.



Kuva 13 Etanolin määrä seoksessa vaikuttaa tislautumiskäyttäytymiseen.

Tislauksen osalta E-pisteet (70,100,125,150,180) käyttäytyvät puolestaan sekä lineaarisesti, että epälineaarisesti. Esimerkiksi reformointiyksikön tuotebensiniin (REFT) sekä bensiinin rikinpoistoyksiköstä saadun bensiinin (BERP2BE) seosten osalta E-pisteet noudattavat lähes lineaarista käyttäytymistä (kuva 14).

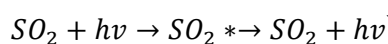
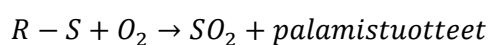


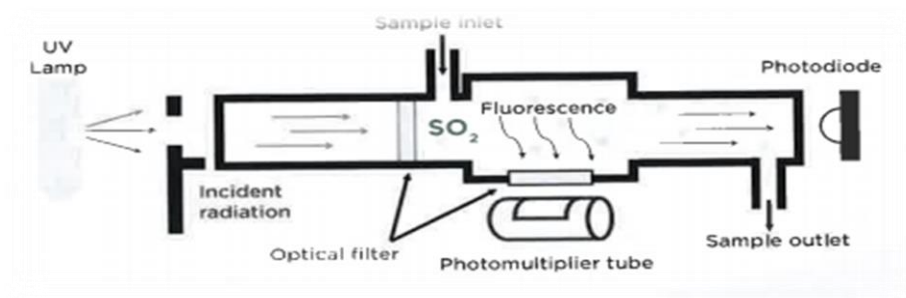
Kuva 14 E-pisteiden käyttäytyminen REFT-BERP2BE- seoksissa.

4.1.4 Rikkipitoisuus

Bensiinituotteiden rikkipitoisuutta rajoitetaan, sillä se aiheuttaa mm. moottorin syöpmistä. Rikkipitoisuus analysoitiin ultraviolettifluoresenssimenetelmällä (EN ISO 20846–2011). Menetelmä määrittää kokonaisrikkipitoisuuden öljytuotteista, joiden kiehumisalue on 25–400 °C ja viskositeetti välillä 0,2–20 mm²/s huoneenlämmössä. Laite syöttää näytteen polttoputkeen, jossa se hapetetaan korkeassa lämpötilassa rikkidioksidiksi, hiilidioksidiksi ja vesihöyryksi. UV-valossa virittyneen rikkidioksidin fluoresenssisäteily mitataan valomonistinputkella ja tuloksena saadaan rikkipitoisuus mg/kg. (16)

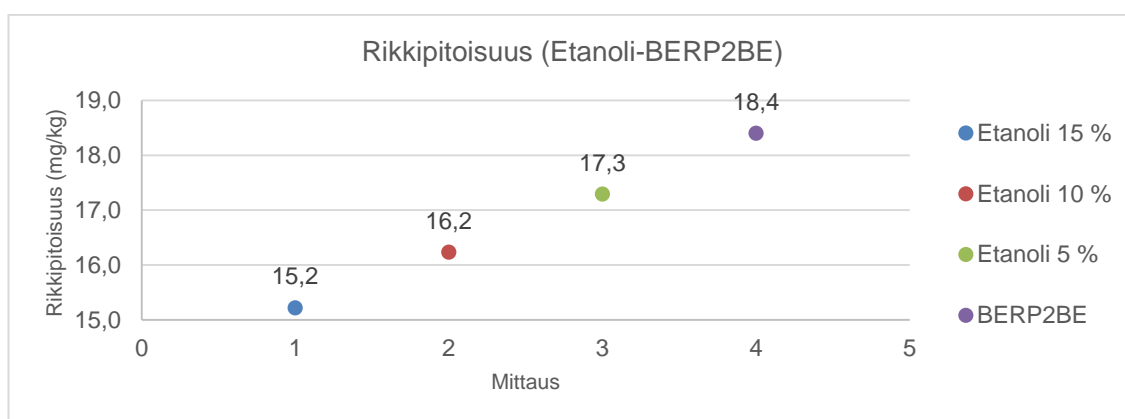
Reaktio etenee seuraavasti:





Kuva 15 Rikkianalysaattorin toimintaperiaate. (17)

Rikkipitoisuuden muutos bensiinituotteiden seossuhteen muuttuessa on lineaarista (kuva 16).



Kuva 16 Seossuhteen muuttuessa rikkipitoisuus muuttuu lineaarisesti.

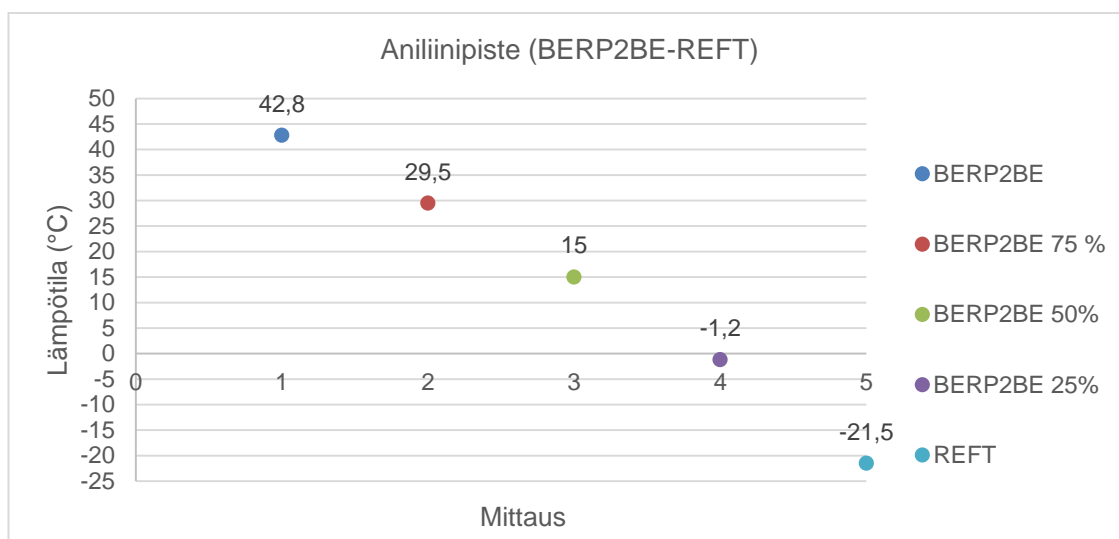
4.1.5 Taitekerroin

Taitekerroin mitataan ASTM D 1218–02 (2008) -standardin mukaan. Menetelmä soveltuu läpinäkyville tai heikosti värillisille hiilivedyille, sekä hiilivetyseoksille. Analyysi suoritetaan refraktometrillä, jonka mittausalue on määriteltä alueelle 1,3300 – 1,5000 ja tarkkuus 0,0001 yksikköä. Ennen jokaista määritystä tulee näytealusta puhdistaa kuivalla 99,5 % etanolilla. Menetelmän avulla saadaan taitekerroin joko +20 °C:ssa tai sitä korkeammassa lämpötilassa. Taitekerroin on valon nopeus ilmassa suhteessa sen nopeuteen aineessa, ja sen avulla voidaan tutkia puhtaiden hiilivetyjen ja hiilivetyseosten ominaisuuksia, yhdessä muiden ominaisuuksien kanssa. Tulokset ilmoitetaan aina neljän desimaalin tarkkuudella. Taitekertoimen muutos seossuhteen muuttuessa on hiilivetyseoksilla lineaarinen. (18)

4.1.6 Aniliinipiste

Aniliinipiste on hyvin vanha ja hyvin yksinkertainen menetelmä (ASTM D 611). Menetelmä kuvaa öljytuotteen liukoisuutta aniliiniin, joka on aromaattinen yhdiste. Aniliinin rakenne sisältää bentseenimolekyylin, jossa yksi vetyatomi on korvattu -NH_2 -ryhmällä ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$). (2)

Opinnäytetyössä käytetty menetelmä vastaa ASTM D 611 – 04(2006)- standardia. Aniliinipistettä/-lukua käytetään, kun halutaan selvittää öljytuotteiden ominaisuuksia, kuten liukoisuutta, aromaattipitoisuutta tai setaani-indeksiä. Aromaattiset hiilivedyt kuten REFT omaavat hyvin matalan aniliinipisteen (alle $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), kun taas parafiinisillä hiilivedyillä, kuten alkylaattilla, on korkea aniliinipiste ($50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aniliinipiste kasvaa, kun tuotteen molekyylipaino kasvaa. Aniliinipisteen määritelmänä pidetään sitä lämpötilaa, kun näytteen ja aniliinin muodostama seos muodostaa homogeenisen liuoksen. Tämä voi tapahtua joko kuumentamalla tai jäädyttämällä näytettä. Analysoitavassa näytteessä on tilavuusosuuksiltaan ($10 + 10\text{ ml}$) sama määrä näytettä ja sama määrä aniliinia. Aniliini sekä näyte pipetoidaan aniliinipisteputkeen, jossa on siihen korkilla liitetty suurempi putki. Näiden kahden putken väliin muodostuu ilmahaude. Lämmitys toteutetaan mieluiten öljyhauteessa ja jäädytys etanolihauteessa. Vesihaude ei ole sopiva, sillä aniliini imee itseensä kosteutta. Aniliinipisteen muutos seossuhteen muuttuessa on lähes lineaarista. (19)

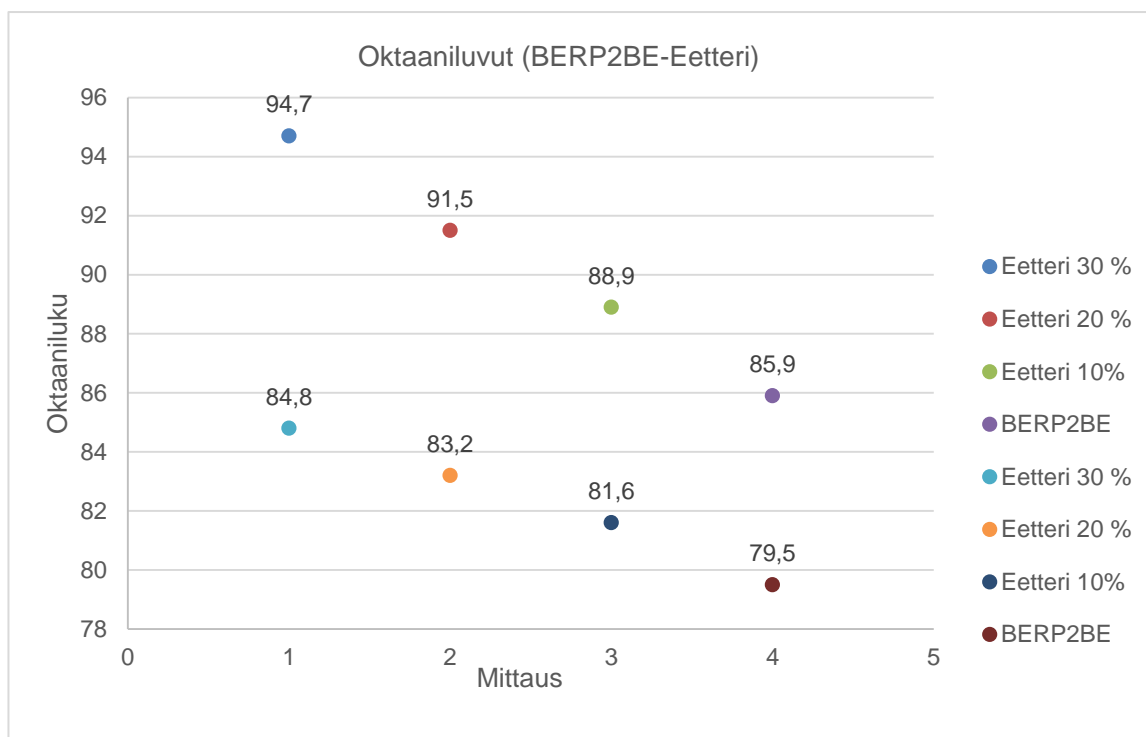


Kuva 17 Aniliinipisteen muutos seossuhteen muutokseen on lähes lineaarinen.

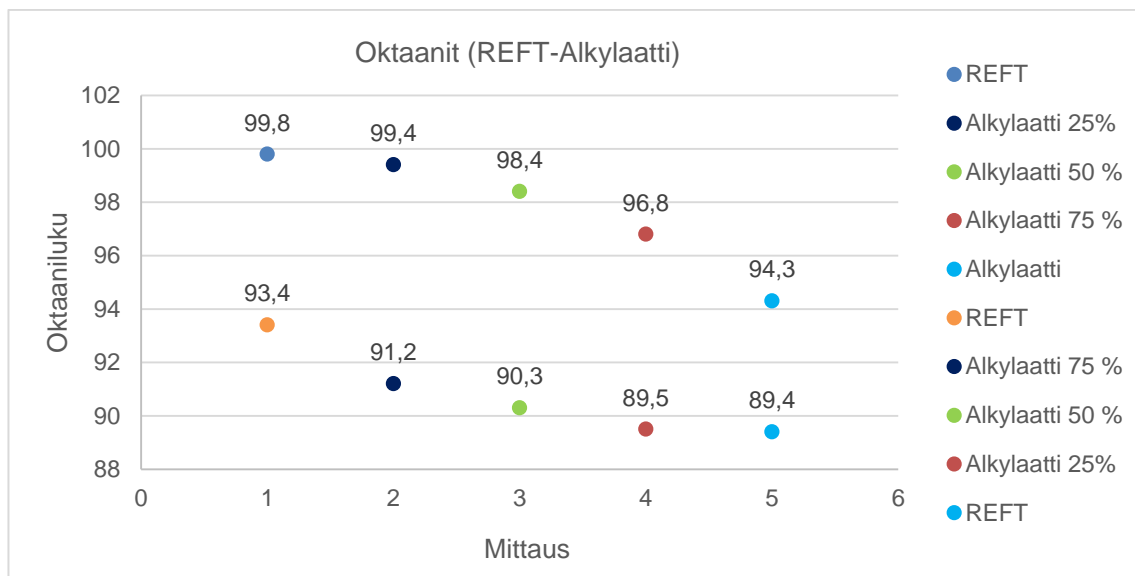
4.1.7 RON- ja MON-oktaaniluvut

Oktaaniluku perustuu kahteen eri hiilivedyistä koostuvaan yhdisteeseen; n-heptaaniin, jonka oktaaniluku on 0 (RON ja MON), sekä iso-oktaaniin (2,2,4-trimetyylipentaaniin), jonka oktaaniluku on 100 (RON ja MON). Nämä kaksi muodostavat referenssin mittauksille. Esimerkiksi 70 vol- %:a iso-oktaania sekoitettuna 30 vol- %:iin n-heptaania antaa oktaaniluvuksi 70. Isoparafiineilla on tutkitusti suurempi oktaaniluku kuin n-parafiineilla. isoparafiinisilla yhdisteillä oktaaniluku on vielä suurempi, ja aromaattipitoisilla hiilivety-yhdisteillä kaikkein suurin. Oktaanilukua saadaan nostettua lisäämällä bensiinin joukkoon esimerkiksi eetteriä, kuten MTBE:tä, jonka oktaaniluvut ovat 99_{MON} sekä 115_{RON}. (2)

MON-oktaaniluku ajettiin EN ISO 5163 – 2005 - menetelmän mukaan. RON-oktaaniluku ajettiin puolestaan EN ISO 5164 – 2005- menetelmällä. (20) (21)



Kuva 18 RON-arvot ovat aina korkeampia kuin MON-arvot.

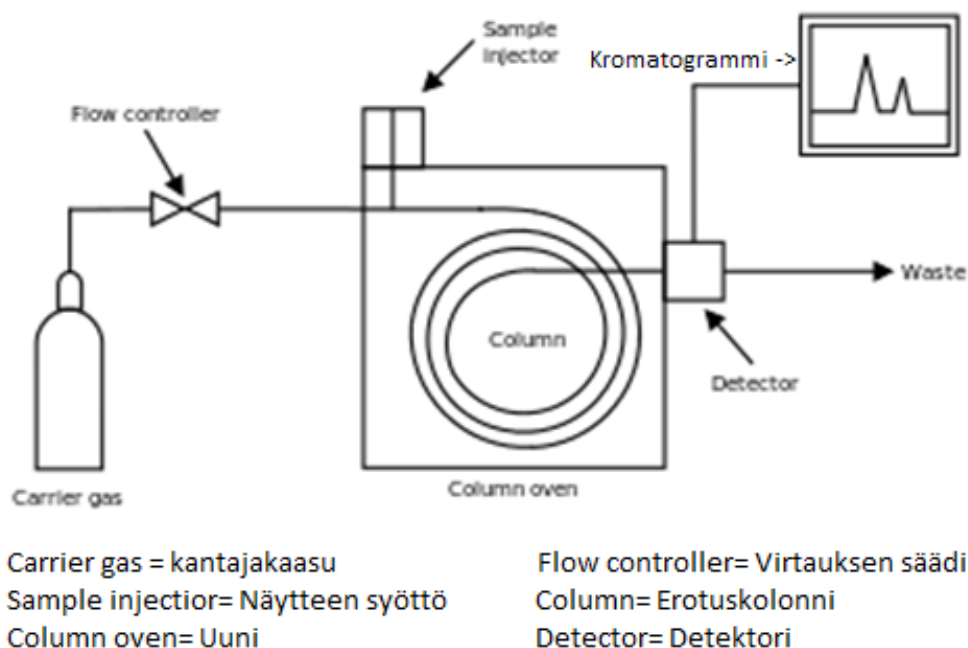


Kuva 19 Oktaaniluku RON on lukuarvona usein suurempi kuin MON.

Menetelmissä määritetään sekä RON- että MON- oktaaniluvut polttoaineille, jotka ovat tarkoitettuja käytettäväksi kipinäsytytteisissä polttomoottoreissa. Kummankin menetelmän mittausalue MON-luvulle on 40–120, samoin kuin RON-luvulle. RON kuvastaa moottorin puristuskestävyyttä alhaisilla kierrosnopeuksilla (600 rpm) esimerkiksi kaupunkiajossa. MON puolestaan kuvastaa puristuskestävyyttä korkeilla moottorin kierrosnopeuksilla, esimerkiksi moottoritieajossa (900 rpm). RON- ja MON- oktaaniluvut käyttäytyvät lähes aina epälineaarisesti seoksia tehtäessä (kts. kuva 18 ja 19). (2)

4.1.8 GC-komponentit

Kaasukromatografia on erotusmenetelmä, jossa pieni määrä helposti haihtuvaa näytettä injektoidaan laitteiston injektoriin, jossa se haihtuu ja kulkeutuu puhtaan kantajakaasun, kuten typen tai heliumin, mukana uunissa olevaan kiinteän erottelufaasin omaavaan kolonniin, josta jokainen hiilivety eluoituu kerrallaan liekki-ionisaatiodektektille oman hiililukunsa mukaisesti. Detektorina käytetään yleensä FID:a (flame ionization detector), eli liekki-ionisaatiodektektoria. Komponenttien vuorovaikutus niin sanotun stationäärifaasin kanssa määrää niiden retentioajan, eli ajan kulkeutua injektorilta detektorille. (22)

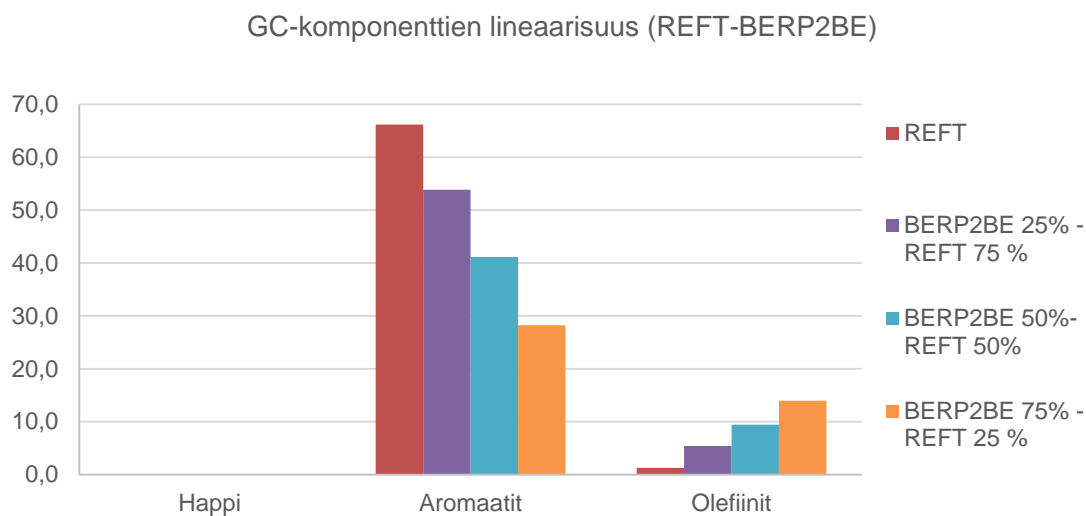


Kuva 20 Kaasukromatografian toimintaperiaate. (23)

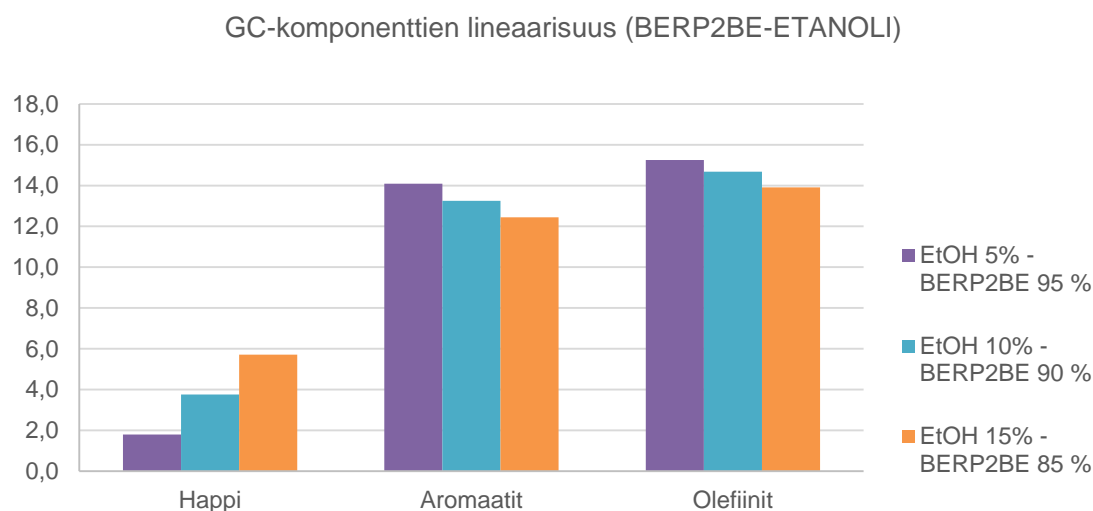
Menetelmä erottelee kunkin komponentin kiehumispisteeseen perustuen ja soveltuu muun muassa parafiinien, nafteenien, aromaattien ja olefiinien erotteluun. Tärkeimpiä analyysimenetelmiä ovat PONA (parafiinit, olefiinit, nafteenit, aromaattit), PNA (parafiinit, nafteenit, aromaattit), sekä PIONA (parafiinit, isoparafiinit, olefiinit, nafteenit, aromaattit) Tulokset saadaan paino- tai tilavuusprosentteina.

Helposti haihtuvilla yhdisteillä, joilla on matala kiehumispiste, on myös pienempi retentioaika. Jos kahdella eri yhdisteellä on sama kiehumispiste, mutta eri molekyyli rakenne, saadaan kaasukromatografilla määritettyä kumpikin erikseen. (2)

Opinnäytetyössä bensiiniseokset ajettiin EN ISO 22854 – 2008 - menetelmän mukaan. Bensiinituotteiden happi-, happi- sekä aromaattipitoisuudet muuttuivat seossuhteen muuttuessa lähes lineaarisesti, kuten kuvista 21 ja 22 voidaan todeta.



Kuva 21 Hiilivetyseoksien GC-komponentit ilman happea.



Kuva 22 GC-komponentit happipitoisista hiilivetyseoksista.

4.1.9 Päästökauppa-analyysit

Opinnäytetyössä analysoitiin neljän seoksen päästökauppa-analyysit; vety (paino- %), hiili (paino- %), sekä lämpöarvot (MJ/kg). Vety- sekä hiilipitoisuuden mittaamisessa käytettiin standardia ASTM D5291, sekä lämpöarvojen mittauksessa ASTM D240. Jokaiselle bensiinituotteelle on omat rajoituksensa päästöjen suhteen. Nämä määräykset ovat luettavissa mm. Neste Oyj:n kotisivuilta käyttöturvallisuustiedotteista. (7)

Lämpöarvo kertoo, paljonko bensiinin polttamisessa vapautuu energiaa massayksikköä (kg) kohden. Lämpöarvoista mitattiin kalorimetrinen lämpöarvo sekä nettolämpöarvo. Kalorimetrinen, eli ylempi lämpöarvo (H_{gross}) on vapautuvan lämpöenergian määrä poltettavan aineen massayksikköä kohden, kun aine on palanut täydellisesti ja jäähtynyt 25 °C lämpötilaan. Nettolämpöarvo (H_{net} , eli alempi lämpöarvo) puolestaan kuvaa polttoaineen tehollista lämpöarvoa, kun ylemmästä lämpöarvosta vähennetään veden höyrystymiseen kuluva lämpöarvo. (24)

Lämpöarvo vaikuttaa suoraan polttoainekulutukseen ja ajamisen taloudellisuuteen. Bensiinituotteiden lämpöarvoa voidaan mitata pommikalorimetrillä ja tutkimusten mukaan etanolin energiapitoisuus onkin huomattavasti pienempi kuin öljytuotteilla. Tästä johtuen etanolia sisältävien bensiinien lämpöarvo on alhaisempi kuin bensiinillä itsellään. Etanolia tuotetaan esimerkiksi uusiutuvista raaka-aineista, mikä puolestaan on lisännyt sen käyttöä bensiinin valmistuksessa. Etanolin ja öljytuotteiden välillä on suuria fysikaalisia ja kemiallisia eroja, muun muassa oktaaniluvut ja lämpöarvo. (24)

5 KOKEELLISEN TYÖN SUORITUS

Työ suoritettiin Nesteen laadunvalvonnan laboratoriossa Naantalissa. Jokaisesta seosparista valmistettiin 3 rinnakkaispulloa, ja ne säilytettiin ennen analysointia, analysoinnin välisinä aikoina, sekä analysoinnin jälkeen kylmiössä. Bensiinin ominaisuudet saattavat muuttua valossa ja lämpimässä, joten kyseisillä toimenpiteillä varmistettiin tuotteen tasalaatuisuus työn aikana. Ennen varsinaista työn suoritusta näytteet jäähdytettiin 0-asteisiksi jää-vesihauteessa, jottei niistä haihtuisi komponentteja analysoinnin aikana.

Ensimmäisenä analyysinä mitattiin höyrynpaineet kustakin n. 80 %:n tilavuuteen täytetystä näytepullostä. Höyrynpaineen mittauksessa määritettiin höyrynpaine DVPE (dry vapor pressure equivalent) Herzog-höyrynpainelaitteella 0,1 kPa:n tarkkuudella. Tämän jälkeen kunkin seoksen tiheydet mitattiin injektoimalla näytettä 2 ml ruiskulla Anton Paartiheyslaitteen u-putkeen. Tarkistamalla putki ennen jokaista määritystä, ennaltaehkäistiin ilmakuplien aiheuttamat mittausvirheet. Tuloksia verrattiin lineaarisen laskentakaaavan avulla laskettuihin oletusarvoihin, jotta saatiin selville, onko seos valmistettu oikein. Tämä oli kuitenkin joidenkin seosten osalta hankalaa, sillä bensiini haihtuu jatkuvasti, ja seoksia valmistaessa haihtumista oli lähes mahdotonta estää. Varsinkin etanoli haihtuu huoneen lämmössä melko nopeasti.

Tiheyden määrittämisen jälkeen jokainen tutkittava komponentti ja seos tislattiin ASTM D 86 – 11a-menetelmän mukaisesti PAC Optidist- tislausautomaatilla. Jokainen tislattava tuote jäähdytettiin +15 °C lämpötilaan, jonka jälkeen 100 ml näytettä mitattiin 125 ml mittalasilla tislauskolviin. Bensiineistä ja kevyistä liuottimista haihtuu kevyitä komponentteja tislauksen ja esikäsitteilyn aikana. Tämän vuoksi lopullisiin tuloksiin lisätään niin sanottu häviö tislautuneeseen tilavuuteen. Laite laskee häviön itse, mutta jokaisen mittauksen kohdalla se mitattiin myös manuaalisesti tislauskolvin pohjalta tuotteen oltua jäähtynyt huoneenlämpöön. Tislauspisteet ilmoitetaan lähimpään 0,1 °C:een ja häviöt sekä E-pisteet lähimpään 0,1 vol- %:iin. ’

Rikkimäärittämisessä näyteastian pipetoitiin n.1,5 ml näytettä ja näyte asetettiin Antek-rikkianalysointilaitteeseen. Laiteohjelmaksi asetettiin rikkiohjelma, joka antaa tuloksen suoraan yksikkönä mg/kg (ppm). Yhden injektion kesto näytteestä oli 5 minuuttia ja injektioita oli kaiken kaikkiaan 3 näytettä kohden. Laite laskee rikkipitoisuuden kolmen injektion keskiarvona ja tulokset pyöristettiin lähimpään 0,1 mg/kg:aan.

Taitekerroin määritettiin refraktometrillä + 20 °C:ssa. Laite puhdistettiin ennen jokaista analyysia laboratorion etanolilla, jonka jälkeen laite kalibroitiin ionivaihdetulla vedellä. Kalibroitilukeman näytettyä $1,33300 \pm 0,00005$ voitiin määrittäminen aloittaa. Näyte pipetoitiin etanolilla puhdistetulle linssille. Jottei näyte haihtuisi ja leviäisi, asetettiin sen päälle pala parafilmiä. Tulos kirjattiin neljän desimaalin tarkkuudella.

Aniliinipisteen määrittäminen aloitettiin pipetoimalla 10 ml aniliinia puhtaaseen aniliinipisteputkeen. Aniliinin joukkoon pipetoitiin tämän jälkeen 10 ml tutkittua näytettä. Sekä näytteen, että aniliinin tuli olla huoneenlämpöisiä ennen analysoinnin aloittamista. Seosta lämmitettiin tai jäähdytettiin tutkitusta näytteestä riippuen jatkuvasti sekoittajalla sekoittaen ja lämpötilaa tarkkaillen. Määrittämisessä havaittiin ongelmia, kuten viinahauteen jäähdytys. Korkean aromaattipitoisuuden omaavilla tuotteilla, kuten reformointiyksikön tuotebensinillä on hyvin matala aniliinipiste, alle -20 astetta. Hauteen lämpöhäviöt estivät aluksi aniliinipisteen mittaamista reformaatista, mutta hankituilla eristeillä ongelma saatiin ratkaistua, ja aniliinipisteet mitattua. Toisena ongelmana havaittiin tuotteen sisältämä mahdollinen vesipitoisuus, joka sakkasi näytettä ennen aniliinipisteen ilmenemistä. Kolmannella yrittämällä mittaus kuitenkin onnistui. Jokaisen tutkitun näytteen aniliinipiste (°C) saatiin selville, kun näyte sakkautui.

Happipitoisuus, aromaattit, sekä olefiinit mitattiin kaasukromatografisesti M4 Reformulyzer- laitteistolla EN ISO 22854–2008- standardia noudattaen. Näyte jäähdytettiin lähes 0 °C:seen, jonka jälkeen sitä pipetoitiin lasipipetilla 2 ml pulloon. Laiteohjelmalla käytettiin TAME gasoline- nimistä määrittäystä, josta selviävät aromaattien ja olefiinien lisäksi happikomponentit. Aromaattit ja olefiinit luettiin tilavuusprosentteina 0,1 %:n ja oksygenaattit 0,01 % tarkkuudella. Päästökauppa-analyysit suoritettiin Porvoon laboratoriossa. RON- ja MON- oktaaniluvut ajettiin Neste- vakituisten työntekijöiden toimesta.

5.1 Työturvallisuus

Bensiini on matalassa lämpötilassa herkästi syttyvä neste, jota tulee käsitellä huolella. Se sisältää muun muassa karsinogeeneja, kuten bentseeniä, jota saattaa vapautua tuotteen haihtuessa ympäristöön. Esivalmistelut ja suurin osa analyyseistä suoritettiinkin vetokaapissa. Laboratoriossa työskennellessä käytettiin palon kestävää laboratorioasustetta, suojalaseja, sekä nitrilikumista valmistettuja suojahanskoja. Suojahanskat vaihdettiin säännöllisin väliajoin, sillä niiden suojauskyky etanolia vastaan on lähes olematon; näyteastiat käsiteltiin analysoinnin jälkeen liuottimella, etanolilla ja paineilmalla.

Analysoinnin aikana kertyneet jätteet ja roskat lajiteltiin niille kuuluviin jäteastioihin; lasipullot vietiin lasinkeräykseen ja hiilivetyjäte kerättiin hiilivetyastiaan. Kaikki näytepulloista tyhjennetty bensiiniseos tyhjennettiin sille kuuluvaan tyhjennyssäiliöön. Analysoinnin aikana noudatettiin erityistä laiteturvallisuutta, sillä eri seosten tarkkoja ominaisuuksia ei tunnettu.

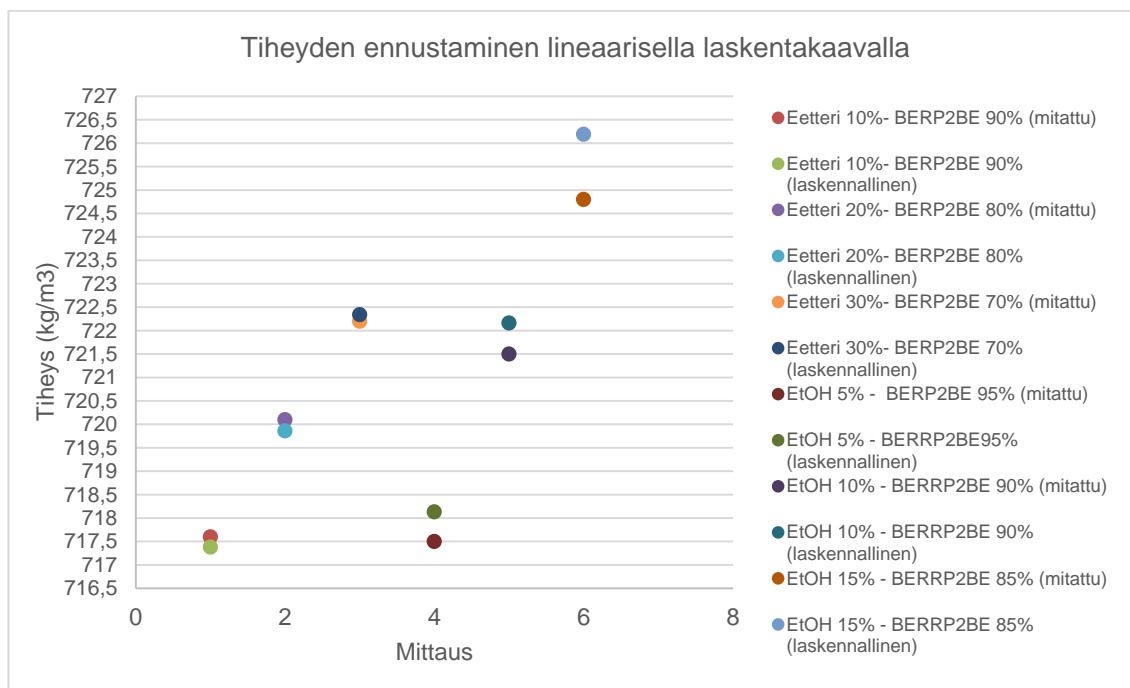
Ennen analysoinnin aloittamista suoritettiin TRA (työn riskin arviointi), sekä KRA (kemiikan riskin arviointi). Ennen analysointien aloittamista selvitettiin, mitä analyysejä kyseisestä seoksesta tai lähtökomponentista voi analysoida vaarattomasti. Esimerkiksi etanolista analysoitiin vain höyrynpaine, tiheys sekä taitekerroin. Muut ominaisuudet, kuten oktaaniluku, saatiin Nesteen puolesta tutkimustuloksiin perustuen.

Käytetyistä reagensseista aniliini on erittäin myrkyllistä ja sitä käsiteltäessä oli ehdotonta käyttää suojakäsineitä, -laseja sekä pipetoitaessa pumpettia.

6 TULOKSET JA POHDINTA

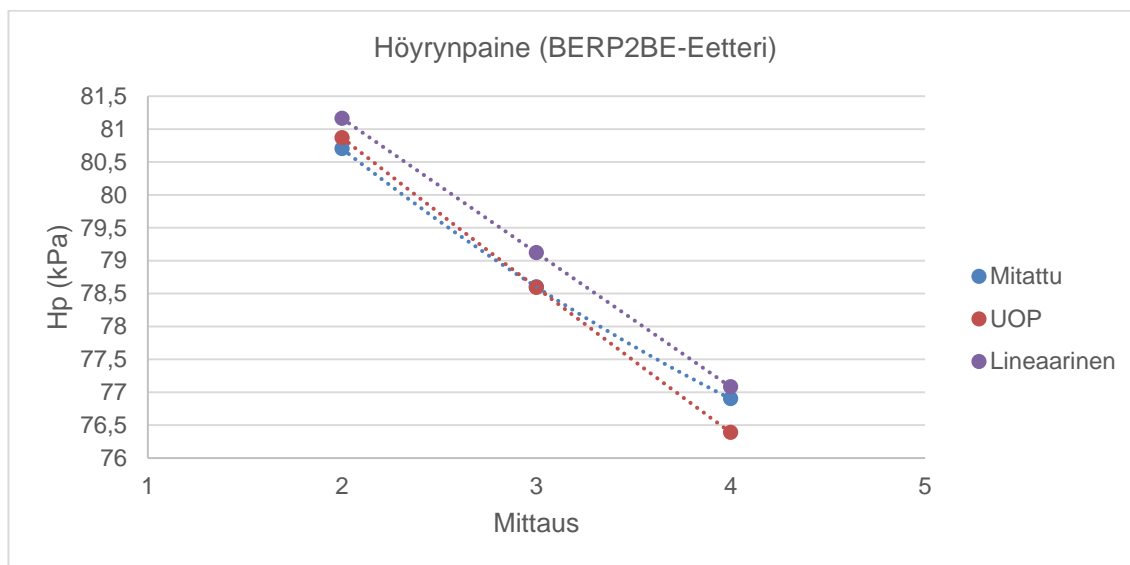
Tuloksia tarkasteltaessa kiinnitettiin erityishuomiota menetelmien toistettavuuteen (r), sekä uusittavuuteen (R). Näihin raja-arvoihin verrattiin todellisen ja lasketun tuloksen eroa. Tämä tulos kertoo tutkittujen laskentamallien luotettavuudesta bensiinituotteiden osalta. Kaikki laskentakaavojen osalta oleelliset tulokset on taulukoitu liitte- osioon. UOP:n laskentakaavoissa epälineaarisuuskerroin B_1 on laskettu keskimmäisten seosten (esim. 50 % -50 %) mukaan, sillä epälineaarisuus on kyseisillä bensiiniseoksilla kaikkein suurin.

Lineaarisista laskentakaavoista tiheyden laskentakaava antoi odotetusti hyviä tuloksia. Bensiini on haihtuva yhdiste, ja sen käsittely on haastavaa. Suurimmat erot laskennallisten ja todellisten tulosten välillä ilmenivät etanolia sisältävien seosten kohdalla. Haastetta kyseisten seosten osalta lisäsi se, että etanolin ominaisuudet saattoivat muuttua sitä käsiteltäessä. Kuiva etanoli nimittäin imee itseensä ilmankosteutta hyvinkin nopeasti. Yleistä lineaarisista laskentamallia voidaan käyttää etanolivapaiden bensiiniseosten laskennassa tilavuusosuuksien suhteen, sillä tuloksien keskiarvo 0,4 osuu uusittavuuden ($R=0,5$) rajoihin. Etanolipitoisten bensiiniseosten tulokset antoivat liian suuria virheitä, jotta lineaarinen laskentamalli olisi luotettava.



Kuva 23 Tiheyden ennustaminen tilavuusosuuksien suhteen.

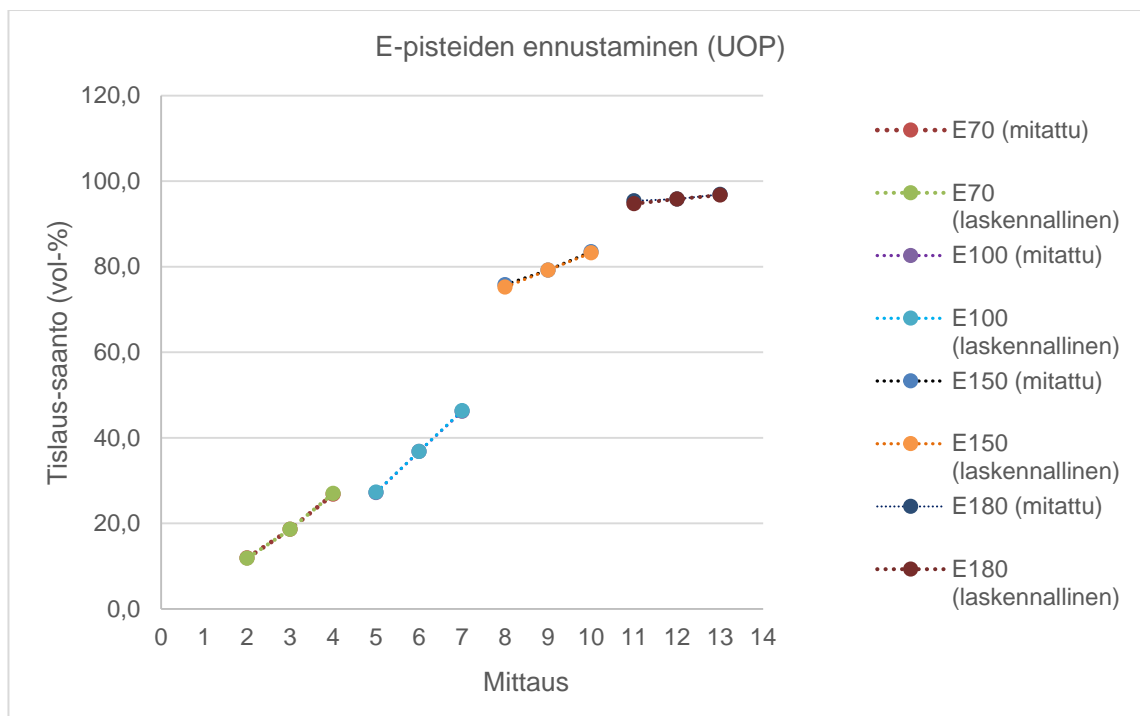
Epälineaarisia laskentakaavoja, sekä lineaarisia laskentakaavoja sovellettiin höyrynpaineen laskennassa (kuva 24). Lineaarissa mallissa käytettiin sekä tilavuus- että massaosuuksia. Tulokset olivat luotettavia etanolia sisältäviä seoksia lukuun ottamatta, sillä laskentavirhe oli vain 0,7 kPa:n verran. Tämä oli oletettavissa, sillä etanolin merkitys höyrynpainekäyttäytymiseen on lähes aina epälineaarista. Chevronin kaava osoittautui luotettavaksi etanolivapaiden seosten osalta. Tämän vuoksi kaikkiin höyrynpainemittauksiin sovellettiin UOP:n epälineaarista laskentakaavaa. Kyseisen laskentakaavan avulla lasketut seosten laskennalliset arvot olivat lähellä todellisia mitattuja arvoja ja laskentavirhe oli vain 0,6 kPa. UOP:n laskentakaavaa voidaan siis käyttää höyrynpaineen ennustamiseen sekä etanolivapaille, että etanolipitoisille bensiiniseoksille. Lineaarinen laskentamalli on luotettava vain etanolivapaille bensiiniseoksille.



Kuva 24 Eri laskentakaavojen antamien tulosten vertailu.

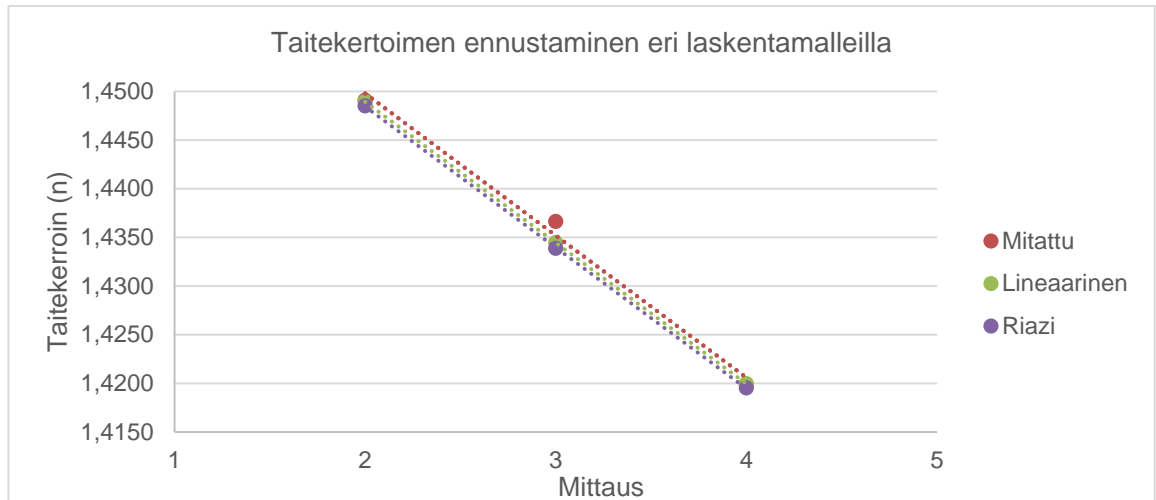
Höyrynpaineen laskennassa tutkittiin myös Chevronin lineaarista laskentakaavaa. Tulokset eivät poikenneet merkittävästi etanolivapaiden seosten osalta mitatuista arvoista ja keskimääräiseksi laskentavirheeksi saatiin 0,9 kPa. Kyseinen kaava on siis toistettavuutensa puolesta luotettava höyrynpaineen laskennassa bensiinien binääriseoksille.

Koska tislauksen tiedetään käyttäytyvän bensiinituotteiden osalta aina epälineaarisesti, sovellettiin E-pisteiden laskennassa UOP:n epälineaarista laskentakaavaa. Kyseinen kaava osoittautui erittäin luotettavaksi, kuten kuvasta 25 voidaan todeta. Laskennallisten ja mitattujen tulosten ero on hyvin pieni.



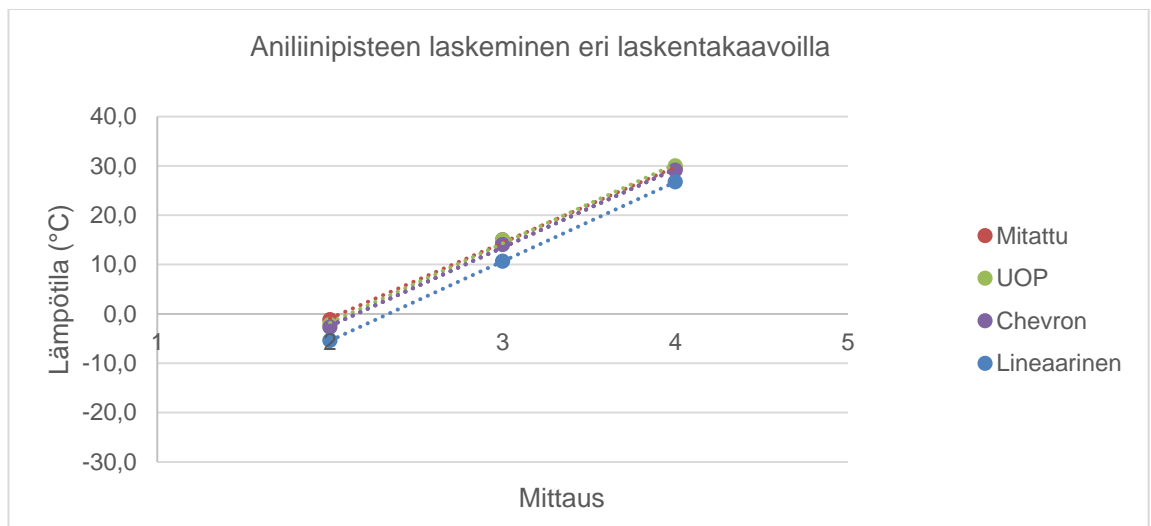
Kuva 25 BERP2BE-REFT- seoksen E-pisteiden ennustaminen UOP:n kaavalla.

Taitekertoimen laskennassa käytettiin yleistä lineaarista laskentakaavaa, sekä Riazin laskentakaavaa (kuva 26). Lineaarinen laskentakaava antoi tarkempia tuloksia Riazin laskentakaavaan nähden, vaikka ne poikkesivatkin R-arvosta (0,0005). Riazin laskentakaavaa sovellettiin kaikkiin niihin seoksiin, joiden alkuperäiset taitekertoimet oli mitattu.



Kuva 26 Taitekertoimen ennustaminen REFT-BERP2BE- seoksista.

Aniliinipisteen osalta sovellettiin yleistä lineaarista laskentakaavaa, UOP:n epälineaarista laskentakaavaa, sekä Chevronin kaavaa aniliinipisteelle (kuva 27). Kyseisistä laskentakaavoista tarkimpia tuloksia antoivat UOP:n, sekä Chevronin laskentakaavat. Tämä oli yllättävää, sillä aniliinipisteen muutos on seossuhteen muuttuessa lähes lineaarista. Chevronin laskentakaava antoi systemaattisesti hieman liian korkeita arvoja tuloksien osalta (0,9 °C), kun taas UOP:n laskentakaava vain 0,3 asteen virheen. UOP:n kaavaa voidaan siis soveltaa uusittavuutensa vuoksi aniliinipisteen laskennassa tutkittujen bensiiniseosten osalta.

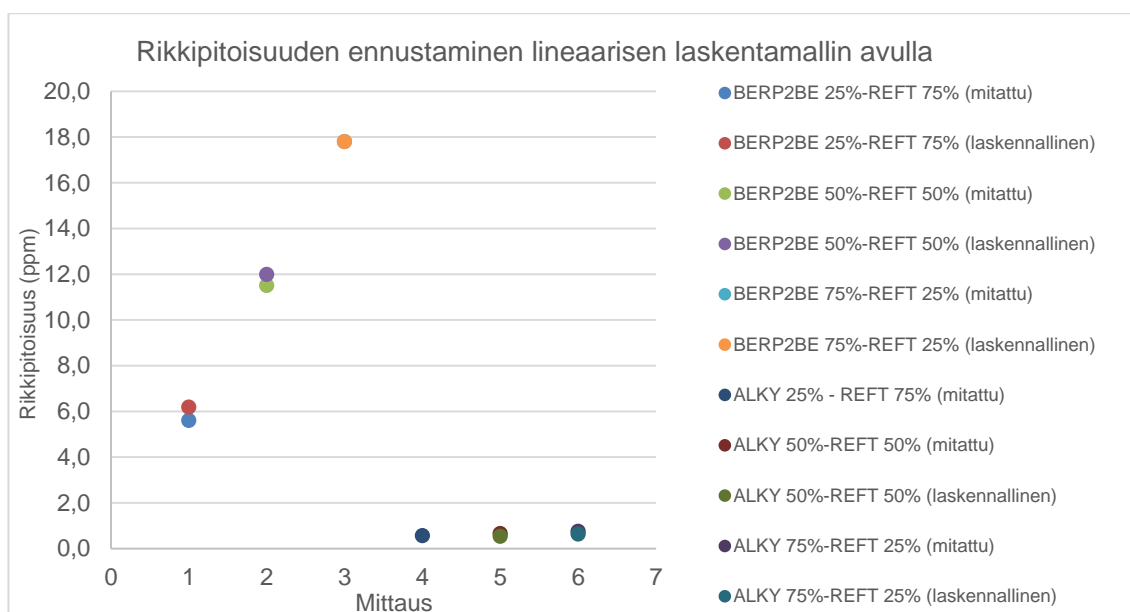


Kuva 27 Aniliinipisteen määrittäminen REFT-BERP2BE - seoksista eri laskentakaavoilla.

Vetypitoisuuden laskennassa saatiin vaihtelevia tuloksia. Kyseiset ominaisuudet analysoitiin Porvoossa yli kuukautta myöhemmin muiden analyysien valmistumisajankohtaan nähden. Kuljetus, lämpötilan vaihtelut, sekä analyysien viivästyminen saattoivat vaikuttaa bensiiniseosten ominaisuuksiin ratkaisevalla tavalla. Vetypitoisuuden laskennassa tarvittiin myös Goossensin laskentakaavaa molekyylipainolle. Molekyylipainon tulokset olivat hyvin lähellä kirjallisuuslähteisiin verrattuja arvoja.

Porvoossa analysoidut vetypitoisuudet poikkesivat laskennallisista tuloksista. General Motorsin kaavan avulla lasketut lämpöarvot kuitenkin antoivat luotettavia tuloksia. Porvoosta saatuja vetypitoisuuksia käyttämällä tiettyjen eetteri- ja etanoliseoksien laskennassa saatiin vaan 0,2 yksikön virhe todellisiin tuloksiin nähden. Muiden seoksien vetypitoisuudet on puolestaan saatu Goossensin kaavasta vetypitoisuudelle. Goossensin kaava vetypitoisuudelle soveltuu tutkittujen näytteiden osalta vain seoksiin, joissa ei ole etanolia tai eetteriä (REFT-BERP sekä ALKY-REFT). General Motorsin kaava lämpöarvolle soveltuu tuloksien mukaan myös etanoli- ja eetterivapaille bensiiniseoksille.

Yleistä lineaarista laskentakaavaa sovellettiin myös rikkipitoisuuden laskennassa (kuva 28). Tulokset laskettiin tilavuus- sekä massaosuuksien suhteen kaikista niistä seoksista, joiden tarkat mitatut rikkipitoisuudet tunnettiin. Rikkipitoisuus on bensiinituotteiden osalta kriittinen ominaisuus, joten on tärkeää, että kyseinen laskentakaava antoi luotettavia ja toistettavia tuloksia. Tilavuusprosentteina rikkipitoisuuslaskennan keskimääräinen virhe oli vain 0,2 ppm ja massaosuuksien 0,1 ppm.

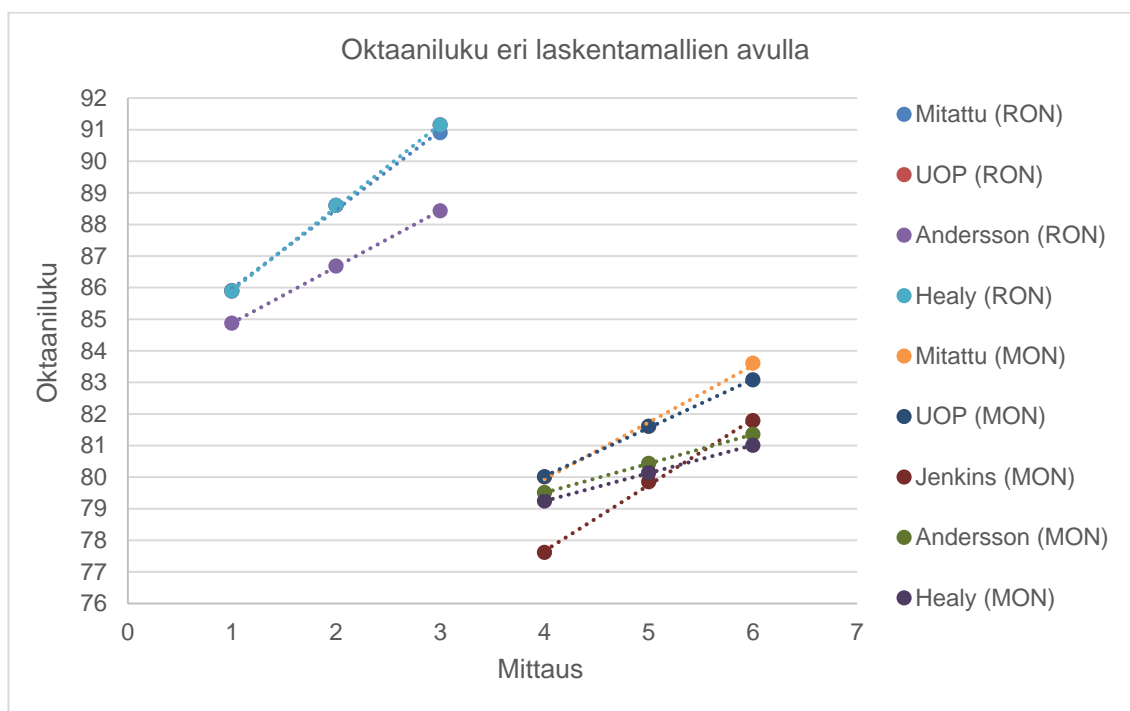


Kuva 28 Rikkipitoisuuksien ennustaminen tilavuusosuuksien suhteen.

Oktaanilukuja ennustettiin useamman laskentakaavan avulla (kts. kuva 29). Jenkinsin laskentakaavassa vain muutama tulos osui annettujen raja-arvojen sisälle. Kyseinen kaava antaa systemaattisesti liian korkeita MON- arvoja, keskimäärin 1,8 oktaaniluvun verran. UOP:n epälineaarinen laskentakaava on puolestaan erittäin tarkka RON- ja MON- oktaaniluvuille. Kaava toimii myös oksygenaatteja sisältävien bensiiniseosten osalta.

Andersonin laskentakaava antaa liian suuria arvoja RON-oktaaniluvulle, keskimäärin 1,6 oktaaniluvun verran. MON- oktaanilukujen keskimääräinen virhe on 0,9 oktaaniluvun verran. Kyseinen kaava on tuloksien mukaan käyttökelpoinen ennustaessa etanolia sisältävien bensiiniseosten oktaanilukuja. MON- oktaaniluvun laskentavirhe on MON- menetelmän uusittavuuden ($R=0,9$) rajalla.

Healyn laskentakaava antaa luotettavampia tuloksia sekä RON- että MON- oktaaniluvulle lineaariseen malliin verrattuna. Tämä oli oletettavissa, sillä oktaanilukujen on jo pitkään tiedetty blendautuvan epälineaarisesti.



Kuva 29 Oktaanilukujen muutos Etanoli – BERP2BE- seoksien osalta.

7 LOPPUPÄÄTELMÄT

Kyseisestä opinnäytetyöstä käy ilmi, että bensiinin valmistusprosessi on haastava ja monimutkainen. Bensiiniseosten komponenttien pitoisuuksien vaihtelut saattavat vaikuttaa tuotteen ominaisuuksiin radikaalisti; toisen ominaisuuden parantuminen saattaa heikentää toista ominaisuutta. Opinnäytetutkimus on tärkeä, sillä Neste käyttää laskentamalleja bensatuotteiden valmistusprosessissa. Mittauksista saatujen tulosten perusteella rikki- ja GC- komponentit, sekä taitekerroin käyttäytyvät, odotetusti, lineaarisesti. Höyrin paine ja aniliinipiste käyttäytyivät osittain lineaarisesti, ja loput ominaisuudet täysin epälineaarisesti.

Laskentakaavoista luotettavimpia tuloksia binääriseosten osalta antoivat UOP:n epälineaarinen kaava, yleinen lineaarinen laskentakaava, sekä General Motorsin kaava lämpöarvolle. Porvoossa analysoidun tulosten pitkä analysointiväli heikensi suurella todennäköisyydellä bensiiniseosten ominaisuuksia.

Liikennepolttoaineille on olemassa myös valtioneuvoston määräämät tarkat rajoitukset. Valmistusta säädellään muun muassa laki- sekä ympäristöpykälien mukaan. Opinnäytetyön tuloksia hyödyntäen pyritään kehittämään tasalaatuisten bensiinituotteiden valmistusta.

7 LÄHDELUETTELO

1. Länsi-Suomen ympäristövirasto. Neste Oil Oyj:n Naantalin öljynjalostamon ympäristölupahakemus. [Online] 20. 11 2007. [Viitattu: 14. 12 2016.] <https://www.google.fi/search?q=berp2br&oq=berp2br&aqs=chrome..69i57.4141j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8#q=berp2+bensa>.
2. Riazi, M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. 2005.
3. Neste Oyj:n LIMS- järjestelmä. 2017.
4. Neste Oyj. Bensiniopas 2016. [Online] 2016. [Viitattu: 22. 12 2016.] https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/bensiniopas_2015.pdf Bensiniopas 2016.
5. Bell, H-S. American Petroleum Refining. 1945.
6. Arsham H. Multiple linear Regressions Analysis. [Online] [Viitattu: 7. 11 2016.] <https://home.ubalt.edu/ntsbarsh/Business-stat/otherapplets/MultRgression.htm>.
7. Goossens, A. G. Predicting of the Hydrogen Content of Petroleum Fractions. 1997.
8. Geng, et. al.,. Calculation of Heating Value for Gasoline Containing Ethanol. 2010.
9. Du Pont Petroleum Chemicals. Du Pont Interaction Blending Approach. 1974.
10. Anderson J.E., et. al. Octane Numbers of Ethanol- and Methanol- Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations. 2010.
11. Jenkins G.I. Calculation of the Motor Octane Number from Reseach Octane Nuber. 1968.
12. Maassen C. W., et. al.,. A New Approach to Blending Octanes. 1959.
13. Lyytikäinen L. Höyrynpaine, Minimenetelmä. 24. 8 2011.
14. Selin P. Tiheys digitaalisella tiheysmittarilla - Menetelmäohje. 10. 10 2016.
15. Selin P. Tislaus Öljytuotteista - Menetelmäohje. 30. 1 2013.
16. Selin P. Rikkipitoisuus öljytuotteista ultraviolettifluoresenssimenetelmällä - Menetelmäohje. 12. 6 2008.

17. Environnement. UV Fluorecent sulfur dioxide analyzer. [Online] [Viitattu: 14. 1 2017.] <http://www.environnement-sa.com/products-page/en/air-quality-monitoring-en/af22e-new-e-series-so2-analyzer/>.
18. Ruotsalainen A. Taitekerroin - Menetelmäohje. 30. 10 2008.
19. Lyytikäinen L. Aniliinipiste ja seosaniliinipiste öljytuotteista - Menetelmäohje. Menetelmäohje. 4. 8 2006.
20. Ojala K. Oktaaniluku MON - Menetelmäohje. 14. 9 2011.
21. Ojala K. Oktaaniluku RON - Menetelmäohje. 14. 9 2011.
22. Virokangas E. Hiilivetytyypit ja happikomponentit bensiineistä monivaiheisella kaasukromatografilla. 18. 8 2009.
23. Sheffield Hallam University. Gas Chromatography. [Online] [Viitattu: 1. 5 2017.] <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>.
24. Hydrogen Analysis Resource Center. Lower and Higher Heating Values - Fuels. Hydrogen Analysis Resource Center. [Online] [Viitattu: 2. 1 2017.] <http://hydrogen.pnl.gov/tools/lower-and-higher-heating-values-fuels>.

MASSA-JA TILAVUUSOSUUDET

Taulukko 3 Seoksien massaosuudet.

Massaosuus/seos (g)					
	REFT	BERP	ALKY	Eetteri	EtOH
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	771,0	227,7			
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	529,7	469,3			
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	273,2	726,1			
ALKY 25 % - REFT 75 %	776,0		223,5		
ALKY 50 % - REFT 50 %	536,1		463,3		
ALKY 75 % - REFT 25 %	278,3		721,5		
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %		945,5			55,4
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %		890,7			110,8
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %		837,5			164,4
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %		896,6		103,1	
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %		797,0		205,4	
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %		692,9		307,3	
EtOH 5 % - ALKY 95 %			945,0		56,3
EtOH 10 % - ALKY 90 %			889,9		111,9
EtOH 15 % - ALKY 85 %			835,0		166,7

Taulukko 4 Komponenttien tilavuusosuudet.

Tilavuusosuus/seos (%)	
Komponentin 1 vol-%	Komponentin 2 vol-%
REFT 25 %	BERP2BE 75 %
REFT 50 %	BERP2BE 50 %
REFT 75 %	BERP2BE 25%
REFT 25 %	ALKY 75 %
REFT 50 %	ALKY 50 %
REFT 75 %	ALKY 25%
BERP2BE 95 %	EtOH 5 %
BERP2BE 80 %	EtOH 10 %
BERP2BE 85 %	EtOH 15 %
BERP2BE 90 %	Eetteri 10 %
BERP2BE 80 %	Eetteri 20 %
BERP2BE 70 %	Eetteri 30 %
ALKY 95 %	EtOH 5 %
ALKY 90 %	EtOH 10 %
ALKY 85 %	EtOH 15 %

TISLAUS

Taulukko 5 Tislaus-saannon ja – lämpötilan suhde kustakin seoksesta.

Tislauspisteiden lineaarisuus (vol-%)					
TUOTE	T0%	T10%	T50%	T90%	T100%
REFT	27,2	46,1	89,9	155,5	189,7
BERP2BE	33,7	81,6	131,5	171,9	213,3
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	32,5	54,0	125,4	168,3	210,8
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	30,3	56,2	117,4	165,4	205,4
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	29,2	49,9	105,9	161,5	197,1
ALKY	37,1	84,6	105,3	126,3	186,6
REFT	35,3	82,3	132,7	172,8	220,7
ALKY 25% - REFT 75 %	36,2	85,2	122,6	170,0	216,6
ALKY 50 % - REFT 50 %	37,1	84,4	114,4	163,7	206,4
ALKY 75 % - REFT 25%	38,0	85,6	108,2	162,6	195,1
EtOH	ei tislattu				
BERP2BE	25,7	43,5	81,4	151,8	187,6
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	27,3	41,9	65,8	148,7	185,0
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	27,4	42,5	61,5	147,0	182,7
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	28,0	42,6	63,7	146,5	183,1
Eetteri	ei tislattu				
BERP2BE	24,9	40,5	83,8	148,9	181,6
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	25,9	42,1	79,1	148,2	180,6
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	25,8	43,1	74,5	144,4	179,5
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	26,8	43,6	67,0	140,0	174,6
EtOH	ei tislattu				
ALKY	34,9	85,4	105,4	125,1	198,4
EtOH 5 % - ALKY 95 %	42,3	66,3	105,0	124,1	196,3
EtOH 10 % - ALKY 90 %	45,3	66,0	105,0	122,9	196,1
EtOH 15 % - ALKY 85 %	45,3	66,1	103,0	121,2	193,4

Taulukko 6 E-pisteiden lineaarisuus.

E- pisteiden (vol-%) lineaarisuus					
TUOTE	E70	E100	E125	E150	E180
REFT	6,7	17,8	42,0	71,3	93,5
BERP2BE	37,0	55,9	71,9	87,3	97,5
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	11,9	27,2	49,6	75,8	95,4
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	18,6	36,8	57,0	79,2	95,8
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	26,8	46,2	64,5	83,5	96,9
ALKY	4,7	27,0	89,5	93,4	96,9
REFT	6,4	17,5	40,5	70,2	93,5
ALKY 25 % - REFT 75 %	5,0	18,3	53,4	76,3	94,6
ALKY 50 % - REFT 50 %	4,7	21,1	67,2	83,4	95,7
ALKY 75 % - REFT 25 %	4,7	22,8	78,7	88,9	96,7
EtOH	ei tislattu				
BERP2BE	41,8	60,9	75,3	89,3	98,0
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	56,1	65,5	78,3	90,5	98,4
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	61,2	68,0	79,5	91,1	98,6
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	64,0	71,4	80,3	91,4	98,4
Eetteri	ei tislattu				
BERP2BE	40,4	59,5	74,8	90,5	98,6
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	42,2	63,5	77,7	90,8	98,6
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	45,5	68,0	80,9	92,2	98,6
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	48,7	72,5	93,9	93,5	98,5
EtOH	ei tislattu				
ALKY	4,4	26,3	90,0	93,9	97,2
EtOH 5 % - ALKY 95 %	14,8	30,3	90,3	94,1	97,2
EtOH 10 % - ALKY 90 %	20,4	38,1	90,8	94,4	97,6
EtOH 15 % - ALKY 85 %	21,4	47,5	91,3	94,7	97,6

GC-KOMPONENTIT

Taulukko 7 Happi-, aromaatti- sekä olefiinipitoisuudet kustakin yhdisteestä.

GC- komponentit (vol-%)			
TUOTE	Happi	Aromaatit	Olefiinit
REFT	0,0	66,2	1,3
BERP2BE	0,0	15,4	17,1
BERP2BE 25% - REFT 75 %	0,0	53,9	5,4
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	0,0	41,2	9,4
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	0,0	28,2	14,0
ALKY	0,0	1,1	1,9
REFT	0,0	67,3	1,2
ALKY 25 % - REFT 75 %	0,0	50,0	1,7
ALKY 50 % - REFT 50 %	0,0	34,2	2,4
ALKY 75 % - REFT 25 %	0,0	17,5	2,7
EtOH	ei mitattu		
BERP2BE	0,0	14,5	16,0
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	1,8	14,1	15,3
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	3,8	13,3	14,7
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	5,7	12,4	13,9
Eetteri	ei mitattu		
BERP2BE	0,0	17,5	16,8
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	1,5	15,8	16,1
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	3,0	14,3	15,3
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	4,5	12,5	14,7
EtOH	ei mitattu		
ALKY	0,0	0,8	0,2
EtOH 5 % - ALKY 95 %	1,9	0,8	0,2
EtOH 10 % - ALKY 90 %	3,8	0,7	0,2
EtOH 15 % - ALKY 85 %	5,7	0,7	0,2

HÖYRYNPAINIEN LASKENTA

Taulukko 8 Höyrynpaineen käyttäytyminen; lineaarinen malli sekä Chevronin kaava.

A, B=160 kPa	Etanolin poikkeava käytös	r=0,006*(Hp+A)	R=0,01014*(Hp+B)	Chevronin laskentakaava				
Höyrynpaine								
TUOTE	Hp (kPa)	vol/ lin	d	d	vol/ Chevron	d1	d1	d - d1
REFT	39,4							
BERP2BE	70,1							
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	46,2	47,1	0,9	0,9	47,5	-1,3	1,3	2,2
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	54,5	54,8	0,3	0,3	55,3	-0,8	0,8	1,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	63,6	62,4	1,2	1,2	62,8	0,8	0,8	0,4
ALKY	36,7							
REFT	36,8							
ALKY 25 % - REFT 75 %	35,9	36,8	-0,9	0,9	36,8	-0,9	0,9	0,0
ALKY 50 % - REFT 50 %	35,7	36,4	-0,6	0,6	36,8	-1,1	1,1	0,4
ALKY 75 % - REFT 25 %	34,7	35,9	-1,1	1,1	36,7	-2,0	2,0	0,9
EtOH	20,7							
BERP2BE	74,7							
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	77,6	72,0	5,6	5,6	74,7	2,9	2,9	-2,7
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	77,6	69,3	8,3	8,3	69,9	7,7	7,7	-0,6
EtOH 15% - BERP2BE 85 %	77,5	66,6	10,9	10,9	67,4	10,1	10,1	-0,8
Eetteri	62,8							
BERP2BE	83,2							
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	80,7	81,16	-0,5	0,5	81,2	-0,5	0,5	0,1
Eetteri 20 % - BERP22BE 80 %	78,6	79,12	-0,5	0,5	79,2	-0,6	0,6	0,1
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	76,9	77,08	-0,2	0,2	77,2	-0,3	0,3	0,1
EtOH	20,2							
ALKY	43,9							
EtOH 5 % - ALKY 95 %	46,1	42,7	3,4	3,4	42,8	3,3	3,3	0,1
EtOH 10 % - ALKY 90 %	45,1	41,5	3,6	3,6	41,7	3,4	3,4	0,2
EtOH 15 % - ALKY 85 %	43,9	40,3	3,6	3,6	40,6	3,3	3,3	0,3

Taulukko 9 Höyrynpaineet laskettuna UOP:n laskentakaavalla.

r=0,006*(Hp+A)		UOP epälineaarinen kaava			
R=0,01014*(Hp+B)		A, B=160 kPa		Etanolin poikkeava käytös	
Höyrynpaine					
TUOTE	Hp (kPa)	B ₁	vol	d	d
REFT	39,4				
BERP2BE	70,1				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	46,2	-1,0	46,9	-0,7	0,7
BERP2BE 50 %- REFT 50%	54,5	-1,0	54,5	0,0	0,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	63,6	-1,0	62,2	1,4	1,4
ALKY	36,7				
REFT	36,8				
ALKY 25 % - REFT 75 %	35,9	-4,2	36,0	-0,1	0,1
ALKY 50 % - REFT 50 %	35,7	-4,2	35,7	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	34,7	-4,2	35,9	-1,2	1,2
EtOH	20,7				
BERP2BE	74,7				
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	77,6	92,2	76,4	1,2	1,2
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	77,6	92,2	77,6	0,0	0,0
EtOH 15 % - BERP 85 %	77,5	92,2	78,4	-0,9	0,9
Eetteri	62,8				
BERP2BE	83,2				
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	80,7	-3,3	80,9	-0,2	0,2
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	78,6	-3,3	78,6	0,0	0,0
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	76,9	-3,3	76,4	0,5	0,5
EtOH	20,2				
ALKY	43,9				
EtOH 5 % - ALKY 95 %	46,1	39,7	44,6	1,5	1,5
EtOH 10 % - ALKY 90 %	45,1	39,7	45,1	0,0	0,0
EtOH 15 % - ALKY 85 %	43,9	39,7	45,4	-1,5	1,5

TIHEYDEN LASKENTA

Taulukko 10 Tiheyden laskentakaavan antamat tulokset.

				r=0,2	R=0,5	Lineaarinen laskentakaava	
Tiheys kg/cm3							
TUOTE	Tih (15 °C)	vol	d	d	m	d	d
REFT	810,6						
BERP2BE	718,1						
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	788,4	787,475	0,9	0,9	788,5	0,1	0,1
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	765,0	764,35	0,6	0,6	766,4	-1,4	1,4
BERP2BE 75% - REFT 25 %	741,7	741,225	0,5	0,5	743,1	-1,4	1,4
ALKY	702,5						
REFT	812,9						
ALKY 25 % - REFT 75 %	785,7	785,3	0,4	0,4	787,8	-2,1	2,1
ALKY 50 % - REFT 50 %	758,1	757,7	0,4	0,4	761,3	-3,2	3,2
ALKY 75 % - REFT 25 %	730,3	730,1	0,2	0,2	733,1	-2,8	2,8
EtOH	794,7						
BERP2BE	714,1						
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	717,5	718,13	-0,6	0,6	719,2	1,7	1,7
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	721,5	722,16	-0,7	0,7	723,5	-2,0	2,0
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	724,8	726,19	-1,4	1,4	728,7	-3,9	3,9
Eetteri	739,7						
BERP2BE	714,9						
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	717,6	717,38	0,2	0,2	717,2	0,4	0,4
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	720,1	719,86	0,2	0,2	721,9	-1,8	1,8
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	722,2	722,34	-0,1	0,1	722,7	-0,5	0,5
EtOH	794,7						
ALKY	702,3						
EtOH 5 % - ALKY 95 %	706,0	706,92	-0,9	0,9	708,2	-2,2	2,2
EtOH 10 % - ALKY 90 %	710,3	711,54	-1,2	1,2	713,9	-3,6	3,6
EtOH 15 % - ALKY 85 %	714,9	716,16	-1,3	1,3	718,9	-4,0	4,0

E-PISTEEN LASKENTA

Taulukko 11 E70- pisteiden laskeminen UOP:n laskentakaavalla.

					UOP:n laskentakaava
E70- piste					
TUOTE	E70	B1	vol	d	d
REFT	6,7				
BERP2BE	37,0				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	11,9	-13,0	11,8	0,1	0,1
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	18,6	-13,0	18,6	0,0	0,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	26,8	-13,0	27,0	-0,2	0,2
ALKY	4,7				
REFT	6,4				
ALKY 25 % - REFT 75 %	5,0	-3,4	5,3	-0,3	0,3
ALKY 50 % - REFT 50 %	4,7	-3,4	4,7	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	4,7	-3,4	4,5	0,2	0,2

Taulukko 12 E100-pisteiden laskeminen UOP:n laskentakaavalla.

					UOP:n laskentakaava
E100- piste					
TUOTE	E100	B1	vol	d	d
REFT	17,8				
BERP2BE	55,9				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	27,2	-0,2	27,3	-0,1	0,1
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	36,8	-0,2	36,8	0,0	0,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	46,2	-0,2	46,3	-0,1	0,1
ALKY	27,0				
REFT	17,5				
ALKY 25 % - REFT 75 %	18,3	-4,6	19,0	-0,7	0,7
ALKY 50 % - REFT 50 %	21,1	-4,6	21,1	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	22,8	-4,6	23,8	-1,0	1,0

TAITEKERTOIMEN LASKENTA

Taulukko 13 Taitekertoimet laskettu lineaarisella laskentakaavalla.

				R=0,0005	r=0,0002	Lineaarinen laskentakaava	
Taitekerroin, n							
TUOTE	Mitattu	vol	d	d	m	d1	d1
REFT	1,4634						
BERP2BE	1,4055						
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	1,4491	1,4489	-0,0001	-1,4491	1,4483	0,0008	0,0010
BERP2BE 50 %- REFT 50%	1,4366	1,4344	-0,0022	-1,4366	1,4348	0,0019	0,0020
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	1,4199	1,4199	-0,0001	1,4200	1,4203	-0,0004	0,0000
Alky	1,3946	-	-	-	-	-	-
REFT	1,4635	-	-	-	-	-	-
ALKY 25 % - REFT 75 %	1,4469	1,4463	0,0006	1,4457	1,4474	-0,0017	
ALKY 50 % - REFT 50 %	1,4289	1,4291	-0,0002	1,4292	1,4307	-0,0015	0,0010
ALKY 75 % - REFT 25 %	1,4103	1,4119	-0,0016	1,4135	1,4137	-0,0002	0,0000
EtOH	1,3614						
BERP2BE	1,4035						
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	1,4017	1,4014	0,0003	1,4011	1,4024	-0,0013	0,0010
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	1,3985	1,3993	-0,0008	1,4001	1,4094	-0,0093	0,0090
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	1,3965	1,3972	-0,0007	1,3979	1,4135	-0,0156	0,0160
Eetteri	1,3756						
BERP	1,4052						
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	1,4021	1,4022	-0,0002	0,0002	1,4017	0,0003	0,0003
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	1,3959	1,3993	-0,0034	0,0034	1,4036	-0,0077	0,0077
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	1,3959	1,3963	-0,0004	0,0004	1,3964	-0,0005	0,0005
EtOH	1,3614						
ALKY	1,3946						
EtOH 5 % - ALKY 95 %	1,3926	1,3929	-0,0003	1,3932	1,3945	-0,0013	0,0013
EtOH 10 % - ALKY 90 %	1,3905	1,3913	-0,0008	1,3920	1,3931	-0,0010	0,0010
EtOH 15 % - ALKY 85 %	1,3884	1,3896	-0,0012	1,3908	1,3944	-0,0036	0,0036

Taulukko 14 Taitekertoimien ennustaminen Riazin laskentakaavalla.

				R=0,0005	r=0,0002	Riazin laskentakaava	
Taitekerroin, n							
TUOTE	Taitekerroin	vol	d	d	m	d1	d1
REFT	1,4634						
BERP2BE	1,4055						
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	1,4491	1,4485	0,0006	0,0010	1,4517	-0,0026	0,0030
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	1,4366	1,4339	0,0028	0,0030	1,4370	-0,0004	0,0000
BERP2BE 75% - REFT 25 %	1,4199	1,4195	0,0004	0,0000	1,4218	-0,0020	0,0020
ALKY	1,3946						
REFT	1,4635						
ALKY 25 % - REFT 75 %	1,4469	1,4456	0,0012	0,0010	1,4482	0,0014	0,0010
ALKY50 % - REFT 50 %	1,4289	1,4282	0,0007	0,0010	1,4315	0,0026	0,0030
ALKY 75 % - REFT 25 %	1,4103	1,4112	-0,0010	0,0010	1,4134	0,0032	0,0030
EtOH	1,3614						
BERP2BE	1,4035						
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	1,4017	1,4013	0,0004	0,0000	1,3998	-0,0019	0,0020
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	1,3985	1,3992	-0,0007	0,0010	1,3883	-0,0102	0,0100
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	1,3965	1,3970	-0,0005	0,0010	1,3797	-0,0168	0,0170
Eetteri	1,3797						
BERP2BE	1,4052						
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	1,4021	1,4026	-0,0005	0,2200	1,4026	0,0005	0,0000
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	1,3959	1,4001	-0,0042	0,2400	1,4000	0,0041	0,0000
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	1,3959	1,3976	-0,0017	0,1400	1,3975	0,0016	0,0000
EtOH	1,3614						
ALKY	1,3946						
EtOH 5 % - ALKY 95 %	1,3926	1,3929	-0,0003	0,0000	1,3909	0,0017	0,0020
EtOH 10 % - ALKY 90 %	1,3905	1,3912	-0,0007	0,0010	1,3885	0,0019	0,0020
EtOH 15 % - ALKY 85 %	1,3884	1,3895	-0,0011	0,0010	1,3835	0,0049	0,0050

ANILIINIPISTEEN LASKENTA

Taulukko 15 Aniliinipisteiden ennustaminen lineaarisella laskentakaavalla.

			r=0,2	R=0,5	Lineaarinen laskentakaava		
Aniliinipiste							
TUOTE	Mitattu	vol	d	d	m	d	d
REFT	-21,5	-					
BERP2BE	42,8	-					
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	-1,2	-5,4	4,2	4,2	-6,8	5,6	5,6
BERP2BE 50 %- REFT 50 %	15,0	10,7	4,4	4,4	8,7	6,3	6,3
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	29,5	26,7	2,8	2,8	25,2	4,3	4,3
ALKY	74,8	-					
REFT	-23,0	-					
ALKY 25 % - REFT 75 %	9,6	1,5	8,2	8,2	-1,1	10,7	10,7
ALKY 50 % - REFT 50 %	34,2	25,9	8,3	8,3	22,3	11,9	11,9
ALKY 75 % - REFT 25 %	55,8	50,4	5,5	5,5	47,6	8,2	8,2

Taulukko 16 Aniliinipisteiden ennustaminen Chevronin laskentakaavan mukaan.

r=0,2		R=0,5	Chevronin laskentakaava		
Aniliinipiste					
TUOTE	Mitattu	vol	d	d	
REFT	-21,5				
BERP2BE	42,8				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	-1,2	-2,7	1,5	1,5	
BERP2BE 50 %- REFT 50%	15	14,0	1,0	1,0	
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	29,5	29,1	0,4	0,4	
ALKY	74,8				
REFT	-23				
ALKY 25 % - REFT 75 %	9,6	7,9	1,7	1,7	
ALKY 50 % - REFT 50 %	34,2	33,6	0,6	0,6	
ALKY 75 % - REFT 25 %	55,8	55,6	0,2	0,2	

Taulukko 17 Aniliinipisteiden ennustaminen UOP:n kaavan avulla.

r=0,2	R=0,5	UOP epälineaarinen kaava			
Aniliinipiste					
TUOTE	Aniliinipiste	B1	vol	d	d
REFT	-21,5				
BERP2BE	42,8				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	-1,2	17,4	-2,2	1,0	1,0
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	15	17,4	15,0	0,0	0,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	29,5	17,4	30,0	-0,5	0,5
ALKY	74,8				
REFT	-23				
ALKY 25 % - REFT 75 %	9,6	33,2	7,7	1,9	1,9
ALKY 50 % - REFT 50 %	34,2	33,2	34,2	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	55,8	33,2	56,6	-0,8	0,8

RIKKI- SEKÄ VETYPITOISUUDEN LASKENTA

Taulukko 18 Rikkipitoisuuksien ennustaminen lineaarisella laskentakaavalla.

		r=0,0631X+0,35		R=0,1749X+0,96		Lineaarinen laskentakaava	
Rikkipitoisuus							
TUOTE	S (ppm)	vol	d	d	m	d	d
REFT	0,4						
BERP2BE	23,6						
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	5,6	6,2	-0,6	0,6	5,7	-0,1	0,1
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	11,5	12,0	-0,5	0,5	11,3	-0,2	0,2
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	17,8	17,8	0,0	0,0	17,2	0,6	0,6
ALKY	0,8						
REFT	0,5						
ALKY 25 % - REFT 75 %	0,6	0,6	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
ALKY 50 % - REFT 50 %	0,7	0,5	0,1	0,1	0,6	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	0,7	0,6	0,1	0,1	0,7	0,0	0,0

Taulukko 19 Vetypitoisuuksien ennustaminen Goossensin laskentakaavalla.

								Goossensin kaava	
Vetypitoisuus H- %									
TUOTE	Tih. (15 °C)	T50%	n	M	O-%	H-% mitattu	H-% laskettu	d	d
REFT	0,806								
BERP2BE	0,714								
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	0,784	398,6	1,4491	105,5	0,01		12,5		
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	0,761	390,6	1,4366	104,2	0,01		13,1		
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	0,737	379,1	1,4199	101,0	0,01		14,0		
ALKY	0,698								
REFT	0,809								
ALKY 25 % - REFT 75 %	0,754	395,8	1,4469	108,04	0,01		12,2		
ALKY 50 % - REFT 50 %	0,754	387,6	1,4289	103,48	0,01		13,6		
ALKY 75 % - REFT 25 %	0,726	381,4	1,4103	103,89	0,01		14,7		
EtOH	0,790								
BERP2BE	0,710								
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	0,713	339,0	1,4017	82,99	1,80		15,3		
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	0,717	334,7	1,3985	80,43	3,76		16,3		
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	0,720	340,2	1,3965	82,74	5,71	14,3	17,4	-3,1	3,1
Eetteri	0,735								
BERP	0,710								
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	0,713	352,3	1,4021	89,75	1,52		15,4		
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	0,716	347,7	1,3986	87,07	3,02	14,2	16,3	-2,1	2,1
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	0,718	336,9	1,3959	81,42	4,52	14,2	16,9	-2,7	2,7
EtOH	0,790								
ALKY	0,698								
EtOH 5 % - ALKY 95 %	0,701	378,2	1,3926	105,63	1,9		16,7		
EtOH 10 % - ALKY 90 %	0,706	378,2	1,3905	104,98	3,8		17,8		
EtOH 15 % - ALKY 85 %	0,710	376,2	1,3884	103,16	5,7	15,4	18,7	-3,3	3,3

LÄMPÖARVON LASKENTA

Taulukko 20 Lämpöarvojen laskeminen - General Motors.

					Analysoitu Porvoossa		Laskennallinen tulos			General Motorsin kaava		
Lämpöarvo, MJ/kg												
TUOTE	Hnet	Hgross	O-%	H-%	C-%	Hgrossc	d	d	Hnetc	d	d	
REFT												
BERP2BE												
BERP2BE 25 % - REFT 75 %			0,0	12,5	87,5	45,5			42,8			
BERP2BE 50 %- REFT 50 %			0,0	13,1	86,9	46,0			43,2			
BERP2BE 75 % - REFT 25 %			0,0	14,0	86,0	46,8			43,9			
ALKY												
REFT												
ALKY 25 % - REFT 75 %			0,0	12,2	87,8	45,2			42,6			
ALKY 50 % - REFT 50 %			0,0	13,6	86,4	46,5			43,6			
ALKY 75 % - REFT 25 %			0,0	14,7	85,3	47,5			44,4			
EtOH												
BERP2BE												
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %			1,8	15,3	82,9	47,2			43,9			
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %			3,8	16,3	79,9	47,2			43,7			
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	41,2	44,2	5,7	14,3	79,9	44,5	-0,2	0,2	41,4	-0,2	0,2	
Eetteri												
BERP												
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %			1,5	15,7	82,8	47,7			44,4			
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	42,7	45,7	3,0	14,2	82,8	45,6	0,1	0,1	42,6	0,1	0,1	
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	42,0	45,0	4,5	14,2	81,3	44,9	0,1	0,1	41,9	0,1	0,1	
EtOH												
ALKY												
EtOH 5 % - ALKY 95 %			1,9	16,7	81,4	48,4			44,9			
EtOH 10 % - ALKY 90 %			3,8	17,8	78,4	48,5			44,8			
EtOH 15 % - ALKY 85 %	41,7	45,0	5,7	15,4	78,8	45,4	-0,4	0,4	42,2	-0,4	0,4	

OKTAANILUVUN LASKENTA

Taulukko 21 MON- oktaaniluvun ennustaminen Jenkinsin laskentakaavalla.

R=0,7	R=0,9						
r=0,2	r=0,2	Oktaaniluku liian korkea menetelmälle				Jenkinsin laskentakaava	
Oktaaniluvut RON ja MON							
TUOTE	Tih15°C	RON	MON	Olef-%	MONc	d	d
BERP		84	78,4				
REFT2BE		99,7	89,8				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	0,7885	96,8	85,9				
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	0,7651	98,2	83,7	9,4	87,6	-3,9	3,9
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	0,7417	88	81,2	13,92	79,0	2,2	2,2
ALKY		94,3	93,4				
REFT		99,8	89,4				
ALKY 25 % - REFT 75 %	0,7857	99,4	89,5	1,74	89,1	0,4	0,4
ALKY 50 % - REFT 50 %	0,7851	98,4	90,3	2,43	88,2	2,1	2,1
ALKY 75 % - REFT 25 %	0,7303	96,8	91,2	2,71	87,9	3,3	3,3
EtOH		109	90				
BERP2BE		83	78,3				
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	0,7175	85,9	80	15,27	77,6	2,4	2,4
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	0,7215	88,6	81,6	14,68	79,8	1,8	1,8
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	0,7248	90,9	83,6	13,91	81,8	1,8	1,8
Eetteri		ei mitattu	ei mitattu				
BERP2BE		85,9	79,5				
Eetteri 10 % - BERP2BE 90 %	0,7176	88,9	81,6	16,12	80,0	1,6	1,6
Eetteri 20 % - BERP2BE 80 %	0,7201	91,5	83,2	15,3	82,2	1,0	1,0
Eetteri 30 % - BERP2BE 70 %	0,7222	94,7	84,8	14,7	84,9	-0,1	0,1
EtOH		109	90				
ALKY		94,2	93,4				
EtOH 5 % - ALKY 95 %	0,7060	98,1	93	0,2	89,8	3,2	3,2
EtOH 10 % - ALKY 90 %	0,7103	101,2	93,3	0,2	92,3	1,0	1,0
EtOH 15 % - ALKY 85 %	0,7149	ei mitattu	93,9	0,16			

Taulukko 22 Oktaanien ennustaminen lineaarisella laskentamallilla.

	RON	r=0,2	R=0,7			
	MON	r=0,2	0,9	Lineaarinen laskentakaava		
TUOTE	RON	MON	RON	MON	dRON	dMON
BERP2BE	84	78,4				
REFT	99,7	89,8				
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	96,8	85,9	95,8	87,0	1,0	-1,0
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	98,2	83,7	91,9	84,1	6,4	-0,4
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	88	81,2	87,9	81,3	0,1	0,0
ALKY	94,3	93,4				
REFT	99,8	89,4				
ALKY 25 % - REFT 75 %	99,4	89,5	98,4	90,4	1,0	-0,9
ALKY 50 % - REFT 50 %	98,4	90,3	97,1	91,4	1,4	-1,1
ALKY 75 % - REFT 25 %	96,8	91,2	95,7	92,4	1,1	-1,2
EtOH	109	90				
BERP2BE	83	78,3				
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	85,9	80	84,3	78,9	1,6	1,1
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	88,6	81,6	85,6	79,5	3,0	2,1
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	90,9	83,6	86,9	80,1	4,0	3,5
EtOH	109	90				
ALKY	94,2	93,4				
EtOH 5 % - ALKY 95 %	98,1	93	94,9	93,2	3,2	-0,2
EtOH 10 % - ALKY 90 %	101,2	93,3	95,7	93,1	5,5	0,2
EtOH 15 % - ALKY 85 %	virhe*	93,9	96,4	92,9		

Taulukko 23 UOP:n laskentakaavan tulokset RON- ja MON- oktaaniluvuille.

	RON	r=0,2	R=0,7					
	MON	r=0,2	0,9	UOP:n epälineaarinen laskentakaava				
TUOTE	RON	MON	B1	B2	RONc	MONc	dRON	dMON
BERP2BE	84	78,4						
REFT	99,7	89,8						
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	96,8	85,9	3,8	-1,6	96,5	86,7	0,3	-0,7
BERP2BE 50 % - REFT 50 %	92,8	83,7	3,8	-1,6	92,8	83,7	0,0	0,0
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	88	81,2	3,8	-1,6	88,6	81,0	-0,6	0,2
ALKY	94,3	93,4						
REFT	99,8	89,4						
ALKY 25 % - REFT 75 %	99,4	89,5	5,4	-4,4	99,4	89,6	0,0	0,1
ALKY 50 % - REFT 50 %	98,4	90,3	5,4	-4,4	98,4	89,6	0,0	0,0
ALKY 75 % - REFT 25 %	96,8	91,2	5,4	-4,4	96,7	89,3	0,1	0,1
EtOH	109	90						
BERP2BE	83	78,3						
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	85,9	80	33,3	23,7	85,9	80,0	0,0	0,0
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	88,6	81,6	33,3	23,7	88,6	81,6	0,0	0,0
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	90,9	83,6	33,3	23,7	91,1	83,1	-0,2	0,2
EtOH	109	90						
ALKY	94,2	93,4						
EtOH 5 % - ALKY 95 %	98,1	93	61,3	2,7	97,9	93,4	0,2	-0,4
EtOH 10 % - ALKY 90 %	101,2	93,3	61,3	2,7	101,2	93,3	0,0	0,0
EtOH 15 % - ALKY 85 %	ei mitattu	93,9						

Taulukko 24 Oktaanilukujen ennustaminen Andersonin kaavan mukaan.

					RON	r=0,2	R=0,7			
					MON	r=0,2	R=0,9	Anderssonin las- kentakaava		
Oktaaniluvut RON ja MON										
TUOTE	RON	MON	M	Tiheys	Rmv	Xalc	RONc	MONc	dRON	dMON
EtOH	109	90	46,1	0,795						
ALKY	94,2	93,4	105,7	0,704						
EtOH 5 % - ALKY 95 %	98,1	93			0,4	0,1	96,0	93,0	2,1	0,0
EtOH 10 % - ALKY 90 %	101,2	93,3			0,4	0,2	97,4	92,7	3,8	0,6
EtOH 15 % - ALKY 85 %	ei mi- tattu	93,9			0,4	0,3	98,7	92,4		
EtOH	109,0	90	46,1	0,795						
BERP2BE	83,0	78,3	90,8	0,716						
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	85,9	80			0,5	0,1	85,7	79,5	0,2	0,5
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	88,6	81,6			0,5	0,2	87,7	80,4	0,9	1,2
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	91,0	83,6			0,5	0,3	89,8	81,4	1,2	2,2

Taulukko 25 Oktaanilukujen ennustaminen Healyn laskentamallin mukaan.

												RON	r=0,2	R=0,7		
												MON	r=0,2	R=0,9	Healyn lasken- takaava	
Oktaaniluvut RON ja MON																
TUOTE	RON	MON	Ro	Jo	Rjo	Mo	MJo	RONc	MONc	dR ON	dMON					
REFT	99,7	89,8														
BERP2BE	84	78,4														
BERP2BE 25 % - REFT 75 %	98,2	85,9											95,8	8,8	857,9	87,0
BERP2BE 50 %- REFT 50%	96,8	83,7	91,9	7,8	728,7	84,1	664,0	92,4	84,6	4,4	-0,9					
BERP2BE 75 % - REFT 25 %	88	81,2	87,9	6,7	599,6	81,3	551,5	88,3	81,7	-0,3	-0,5					
ALKY	94,3	93,4														
REFT	99,8	89,4														
Alky 25 % - REFT 75 %	99,4	89,5											98,4	8,0	799,7	90,4
Alky 50 % - REFT 50 %	98,4	90,3	97,1	5,6	561,4	91,4	506,9	97,5	91,0	0,9	-0,7					
Alky 75 % - REFT 25 %	96,8	91,2	95,7	3,3	323,1	92,4	295,5	96,0	92,1	0,8	-0,9					
EtOH	109	90														
BERP2BE	83	78,3														
EtOH 5 % - BERP2BE 95 %	85,9	80											84,3	5,4	474,1	78,9
EtOH 10 % - BERP2BE 90 %	88,6	81,6	85,6	6,1	558,2	79,5	502,2	86,7	80,1	1,9	1,5					
EtOH 15 % - BERP2BE 85 %	90,9	83,6	86,9	6,8	642,2	80,1	569,3	88,4	81,0	2,5	2,6					
EtOH	109	90														
ALKY	94,3	92,2														
EtOH 5 % - ALKY 95 %	98,1	93,0											95,0	2,9	291,7	92,1
EtOH 10 % - ALKY 90 %	101	93,3	95,8	3,8	385,3	92,0	345,3	96,5	91,8	4,5	1,5					
EtOH 15 % - ALKY 85 %	ei mi- tattu	93,8														